

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : **10-225642**
 (43)Date of publication of application : **25.08.1998**

(51)Int.Cl. **B01J 37/02**
B01D 53/86
B01J 21/16
B01J 23/63
B01J 23/58
B01J 23/89
B01J 33/00

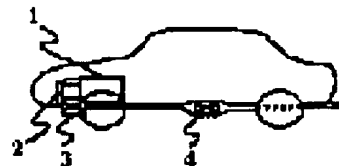
| | | | |
|--------------------------|-------------------|-----------------|--|
| (21)Application number : | 09-030043 | (71)Applicant : | HITACHI LTD |
| (22)Date of filing : | 14.02.1997 | (72)Inventor : | KURODA OSAMU OGAWA TOSHIO IIZUKA HIDEHIRO DOI RYOTA HANAOKA HIROSHI YAMASHITA HISAO KITAHARA YUICHI MANAKA TOSHIO |

(54) EXHAUST GAS PURIFYING CATALYST OF INTERNAL COMBUSTION ENGINE

(57)Abstract:

PROBLEM TO BE SOLVED: To provide an exhaust gas purifying catalyst such as preliminary catalyst capable of rapidly being activated in the case when a harmful material in the exhaust gas discharged at the time of starting an internal combustion engine is purified and to provide an exhaust gas purifying method using the catalyst.

SOLUTION: In the catalyst, water holding ability is reduced by executing a treatment increasing hydrophobic property and/or the treatment reducing a volume of narrow pore to which water is absorbed to a catalyst ingredient of the exhaust gas purifying catalyst consisting



essentially of a catalyst base body and a porous carrier and the exhaust gas purification is executed by using this catalyst. There is the catalyst using MgO, Al₂O₃, TiO₂, SiO₂, SiC as the material increasing the hydrophobic property, and there is the catalyst reducing the volume of the narrow pore with rare earth metal oxide such as MgO, Al₂O₃, TiO₂, SiO₂, SiC, CeO₂ and La₂O₃, an alkali metal oxide such as SrO and BaO and its salt, a transition metal oxide such as Cr₂O₃, MnO₂, Fe₂O₃ or salt and their mixture and composite material.

* NOTICES *

JPO and INPIT are not responsible for any damages caused by the use of this translation.

- 1.This document has been translated by computer. So the translation may not reflect the original precisely.
- 2.**** shows the word which can not be translated.
- 3.In the drawings, any words are not translated.

CLAIMS

[Claim(s)]

[Claim 1]An internal combustion engine exhaust gas purifying catalyst performing water retention capacity reduction processing.

[Claim 2]A catalyst of claim 2 which reduced water retention capacity by reducing capacity of fine pores by which processing and/or water which improve the hydrophobicity of a catalyst component which makes a catalyst substrate and a porous carrier a subject are held.

[Claim 3]A catalyst of claim 2 which reduced water retention capacity by covering the surface with a hydrophobic high material for processed.

[Translation done.]

* NOTICES *

JPO and INPIT are not responsible for any damages caused by the use of this translation.

- 1.This document has been translated by computer. So the translation may not reflect the original precisely.
 - 2.**** shows the word which can not be translated.
 - 3.In the drawings, any words are not translated.
-

DETAILED DESCRIPTION

[Detailed Description of the Invention]

[0001]

[Field of the Invention] This invention relates to the exhaust gas cleaning catalyst of an internal-combustion engine.

[0002]

[Description of the Prior Art] The carbon monoxide (following CO), hydrocarbon (following HC), and nitrogen oxides (henceforth, NO) which are contained in the exhaust gas discharged from internal-combustion engines, such as a car, bring the problem of blocking growth of vegetation besides ***** for an adverse effect to a human body as an air pollution substance. Then, from before, great efforts are paid to these discharge reduction, technical development is furthered from both sides of the method of reducing a generated amount through improvement of the structure of an internal-combustion engine, burning conditions, etc., and the post treatment method which purifies with a catalyst etc. the exhaust gas discharged from the internal-combustion engine, and the steady result is got. Continued efforts are continued aiming at clean-izing of much more exhaust gas. This invention relates to the exhaust gas purifying method using a catalyst and this suitable for purification of detrimental constituents, such as carbon monoxide discharged especially immediately after internal-combustion engine starting, hydrocarbon, and nitrogen oxides, in relation to the emission-gas-purification art of these series.

[0003] Conventionally, especially a catalyst method is applied to purification of the gasoline engine exhaust gas of a car, and is functioning on the emission gas purification of an internal-combustion engine effectively. Generally, this method leads exhaust gas to the catalyst (under floor catalyst) provided in the under floor of the car, oxidizes CO and HC in an operation of a catalyst, and detoxicates these ingredients by returning NO. However, the function of a catalyst cannot fully be pulled out until the temperature beyond a predetermined value is required for a catalyst to function effectively and a catalyst reaches this temperature at the time of engine start. Then, in order to pull out the function of a catalyst promptly, the method (since it is called previous announcement intermediation to an under floor catalyst or is placed near the exhaust manifold, called a manifold catalyst.) of putting a catalyst on the position near [under floor] an engine is proposed. By this method, a heating rate can perform effectively emission gas purification at the time of starting from an under floor catalyst early clearly compared with an under floor catalyst. However, development of the still more effective art instead of the Almighty is desired to this method and the emission control tightened up every year. Then, the method ***** electrocatalysis method (for example, JP,53-95417,A) for supporting a catalyst component to conductive materials, such as a stainless steel plate, energizing to this as a method of heating previous announcement intermediation quickly, and heating a catalyst is proposed. Although this method fully holds the function to activate previous announcement intermediation quickly, power consumption becomes large and there is a field which lacks in practicality.

[0004]

[Problem(s) to be Solved by the Invention] This invention was made in view of the problem of the method of these former, and in purifying the toxic substance in the exhaust gas discharged at the time of internal-combustion engine starting, it provides exhaust gas

cleaning catalysts, such as previous announcement intermediation which can be activated quickly, and the exhaust gas purifying method using this.

[0005]

[Means for Solving the Problem]The purpose of this invention can be attained by the following all directions methods.

[0006]this invention person found out water contained in a catalyst as a result of adding examination variously about a temperature rise process of a catalyst at the time of engine start delaying temperature up of a catalyst remarkably. When a catalyst contains water, a lot of [evaporating water for carrying out temperature up of the catalyst temperature as a matter of course up to 250 to 300 ** which is the operating temperature / that it is required and] latent heat of vaporization is needed. It is clear that catalyst temperature did not rise with a fixed tendency when catalyst temperature of a catalyst temperature rise process was observed, but temperature up has stagnated at about 100 **, and temperature up is delayed with the latent heat of vaporization of water as a result. The origin of water can be classified into two sorts below a profile. A kind is water absorbed at the time of an engine shutdown. It is cooled soon, a steam in exhaust gas which remained in an exhaust duct at the time of an engine shutdown serves as water, and the part is absorbed by catalyst. A kind is already water absorbed at the time of engine start. An exhaust duct of ordinary temperature is contacted, it is cooled, and moisture solidifies exhaust gas discharged immediately after engine start, and it serves as a drop. This drop rides on emission, it flows back, a catalyst is reached, and a part is absorbed. Although temperature rises from a direction with an exhaust duct near an engine, a condensation belt of water keeps away from an engine and a catalyst is soon reached with the passage of time, absorption to a catalyst of a produced liquid drop is continued also in the meantime. Quantitatively, there is much quantity of water absorbed at the time of this engine start.

[0007]There is the greatest feature of this invention in performing processing which reduces water retention capacity of a catalyst to a catalyst, reducing quantity of heat consumed as the latent heat of vaporization, and urging prompt temperature up.

[0008]A catalyst supports a catalyst component on a base for keeping a catalyst general in shape of having been suitable for purification of exhaust gas, and purification of exhaust gas is presented with it. A catalyst component is supported on a heat-resistant porous carrier for distributing a catalytic activity ingredient highly, improving activity, and improving thermal stability simultaneously.

[0009]In a monolithic catalyst by which a catalyst substrate is used abundantly at an automotive catalyst, what is called a honeycomb shape base that has many penetrating passages (cell) per unit sectional area made from cozy ERAITO (2aluminum₂O₃, 5SiO₂, and 2MgO) is used abundantly. Application of aluminum titanate or zircon system material is also possible. In the case of a honeycomb in which the water absorption characteristic of a honeycomb base made from cozy ERAITO has a square cell 400 per square inch (400 cells / in²), relative bulk density is about a little less than 450 g/L, and can hold about 90 g of water. Quantity of heat of 219k joule is needed for evaporation of the water 90g.

[0010]By a catalyst component, a heat-resistant porous carrier occupies the great portion of the weight or volume. Therefore, a heat-resistant porous carrier governs the amount of water maintenance of a catalyst component. Silica, titanias and zirconia by which various alumina is used abundantly, or these multiple oxides are also applied to a heat-resistant porous carrier. if a porous carrier made from alumina is made into an example -- alumina

support -- per [catalyst substrate 1L / 150] -- usually is supported about g -- water absorption of alumina support -- 50Wt% -- since it is order, the catalyst 1L can absorb around 75g of water. This quantity is a quantity which matches in the case of a catalyst substrate.

[0011]Therefore, in speeding up a heating rate of a catalyst, it is effective to reduce a base of a catalyst and water retention capacity of a catalytic activity ingredient.

[0012]This invention performs processing which makes either [at least] a base of a catalyst, or a catalytic activity ingredient reduce water retention capacity.

[0013]Reducing water retention capacity of a catalyst can be attained by improving the hydrophobicity of a catalyst component which makes a catalyst substrate and a porous carrier a subject. It can attain also by reducing capacity of fine pores by which water is held.

[0014]This invention reduces capacity of fine pores by which processing and/or water which improve the hydrophobicity of a catalyst component which makes a catalyst substrate and a porous carrier a subject are held.

[0015]Processing which improves hydrophobicity can be attained by covering the surface with a hydrophobic high material from a processing object. SiC, SiO₂, TiO₂, and

aluminum₂O₃, MgO, etc. are applicable as coating which has the heat resistance which is in agreement with the purpose of this invention. Although such hydrophobicity changes with a crystal structure, specific surface area, heat treatment temperature, etc., it is order given in a profile. Therefore, water retention capacity can be reduced by choosing a hydrophobic high material from these more to a catalyst substrate and each porous carrier.

[0016]As a method of covering the surface with a hydrophobic high material, a method of supporting from solution or a nonaqueous solution as the modification and a method of covering from the gaseous phase are applicable. A method of immersing [with which immerses and it is impregnated] and spraying a solution which contains covering material or its precursor as a method of covering from the liquid phase, and a method of adding an immersion postprecipitation Mr. agent to a precursor solution, and depositing an active principle on a carrier are applicable. In a method of covering from the gaseous phase, or it deposits material with high steam pressure from the gaseous phase, a method of making decomposition etc. react and depositing by the gaseous phase, is applicable. It cannot be overemphasized that desiccation, calcination, and washing are performed if needed.

[0017]About processing which reduces capacity of fine pores which have water absorption ability, it can attain by filling heat-resistant material in fine pores. Material which is in agreement with the purpose of this invention is added to material which improves hydrophobicity, Transition metal oxides, such as alkali metal oxide [, such as rare earth metal oxides, such as CeO₂ and La₂O₃, SrO, and BaO,], Cr₂O₃, MnO₂, and Fe₂O₃, etc. are applicable. In the case of this method, a method which fills especially fine pores from the liquid phase, or has stopped a fine-pores entrance enough and carries out it is effective, and the impregnating method and dip coating can carry out suitably.

[0018]A base using other materials, such as metal, is also applicable, without limiting a base of a catalyst in this invention to ceramics, such as cordierite. Processing which reduces water retention capacity in the case of a base constituted with a metallic material performs a heat-resistant porous carrier to a main subject. Catalyst shape of this invention is not limited to honeycomb shape of a monolith type, and can be suitably applied to other shape,

such as a pellet type.

[0019]One embodiment of this invention is shown in drawing 1. The previous announcement intermediation 3 by this invention is formed near the engine of the exhaust gas channel 2 of the engine 1 by drawing 1, and the main catalyst 4 is established in the style of after that. In this mode, while temperature up of the previous announcement intermediation 3 is promptly carried out after engine start and it begins emission gas purification, temperature up of the main catalyst can be carried out with the reaction fever. As a result, a catalyst can be promptly operated after engine start and exhaust gas can be purified effectively. When a main catalyst is also a catalyst of a method of this invention, temperature up of a main catalyst is further brought forward, and can purify exhaust gas still more effectively.

[0020]Other examples of this invention are shown in drawing 2. The catalyst 5 by this invention is established directly under [engine] the exhaust gas channel 2 of the engine 1 by drawing 2, the previous announcement intermediation 3 is formed in the style of after that, and the main catalyst 4 is further established in the style of after that. In this example, while temperature up of the engine directly under catalyst 5 is promptly carried out after engine start and it begins emission gas purification, temperature up of previous announcement intermediation, then the main catalyst can be carried out with the reaction fever. As a result, all the catalysts can be promptly operated after engine start, and exhaust gas can be purified effectively. When previous announcement intermediation and a main catalyst are also catalysts of a method of this invention, temperature up of a main catalyst is further brought forward, and can purify exhaust gas still more effectively.

[0021]An example of further others of this invention is shown in drawing 3. This example is a modification of an example of the above-shown shown in drawing 1. The previous announcement intermediation 3 by this invention is formed near the engine of the exhaust gas channel 2 of the engine 1 by drawing 3, and the main catalyst 4 is established in the style of after that. An air supply means is established upstream of previous announcement intermediation. In this example, as a result of raising the rate of combustion in the previous announcement intermediation 3 by adding air to exhaust gas, temperature up of the previous announcement intermediation 3 and the main catalyst 4 can be carried out quickly.

[0022]In this invention, within the limits of the thought, further various kinds of modification occurs and these also belong under the category of this invention.

[0023]

[Embodiment of the Invention]A concrete example is given below and this invention is explained in detail.

[0024]The following catalyst group which reduced water retention capacity was prepared by heightening water retention capacity with the catalyst which uses the honeycomb base made from ceramics, and improving hydrophobicity by SiO_2 .

[0025]The catalyst which reduced the water retention capacity of the both sides of the <example catalyst 1> catalyst substrate and a porous carrier was prepared in the following procedures.

[0026]The capacity 1L, number of cells 400 cell / in^2 , 0.15 mm of cell wall thickness, and the honeycomb base made from cordierite of 78% of hole density, After gamma-alumina powder 100 weight section, boehmite 20 weight section, water 150 weight section, and the 70wt% nitric acid 7 weight section were immersed in the coating fluid mixed and prepared,

it pulled up promptly. It dried, after carrying out the blowing air of the liquid blockaded in the cell and removing it, and it calcinated at 450 °C continuously for 1 hour. This operation was repeated and the alumina coating honeycomb base with an alumina coating amount of 150 g/L was obtained.

[0027]an alumina coating honeycomb base -- silica -- it was immersed in sol (solids concentration 20wt%; snow textile N made from Nissan Chemicals (trade name)), and pulled up. After carrying out the blowing air of the excessive silica sol solution which made cell fine pores blockade and removing it, 1h was calcinated at desiccation and 600 °C. 53 g/L-honeycomb covering of the repetition SiO₂ was twice carried out for the above operation.

[0028]The SiO₂ covering alumina coating honeycomb base was immersed in nitric acid Ce solution, and was pulled up, after carrying out the blowing air of the liquid blockaded in the cell and removing it, it dried, and 2h was continuously calcinated at 600 °C, and Ce was supported. Similarly, Pt, Pd, and Mg °C were supported using a dinitrodiammine Pt nitric acid solution, nitric acid Pd solution, and magnesium nitrate solution.

[0029]The honeycomb shape catalyst of 2Mg-2.7Pt-6Pd-35Ce/53SiO₂-150aluminum₂O₃ / base was acquired above. Here, the catalytic activity ingredient was written and the notation (Mg [Mg] is written although Mg is considered to exist as MgO), a heat-resistant porous carrier, and water maintenance ability reduction material were written as a metallic oxide by the symbol of element irrespective of the chemical form voice in the inside of a catalyst. The numerical value in front of the symbol of element or a molecular formula writes the holding amount in each notation configurations per g/L-honeycomb. It is shown that the ingredient by which the following was carried out from slash/was supported after the ingredient by which the account of the right was carried out from /. Hereafter, a catalyst presentation is expressed as this method. It may be written as the holding amount g/L-honeycomb of each ingredient. Especially about a base, metal bases may be described as M base, and it may distinguish from the base made from ceramics.

[0030]The catalyst which reduced the water retention capacity of the both sides of the <example catalyst 2> catalyst substrate and a porous carrier by improving hydrophobicity by SiO₂ was prepared in the following procedures.

[0031]The honeycomb base of Example 1 and the specification was coated with alumina by Example 1 and the method, and the alumina coating honeycomb base with an alumina coating amount of 150 g/L was obtained.

[0032]Ce, Pt, Pd, and Mg were supported with the method same to an alumina coating honeycomb base as Example 1.

[0033]SiO₂ was too covered with Example 1 and the method for the honeycomb shape catalyst acquired above. The honeycomb shape catalyst of °C 55SiO₂/2Mg-2.7Pt-6Pd-35Ce-150aluminum₂O₃ / base was acquired to a series of operations.

[0034]The catalyst which reduced the water retention capacity of the <example catalyst 3> honeycomb base by improving hydrophobicity by SiO₂ was prepared in the following procedures.

[0035]The honeycomb base of Example 1 and the specification was immersed in the silica sol solution, and it pulled up, after making liquid fully permeate until air bubbles stop

having been generated. After carrying out the blowing air of the excessive silica sol solution which made cell fine pores blockade and removing it, it dried, and 1h was continuously calcinated at 600 **. The catalyst substrate which carried out 29 g/L-honeycomb covering of the repetition SiO_2 for the above operation twice was obtained. Alumina was coated with

Example 1 and the method, and 150 g/L of alumina was coated. Ce, Pt, Pd, and Mg were supported with the method same to this alumina coating honeycomb base as Example 1.

[0036]The honeycomb shape catalyst of $2\text{Mg}-2.7\text{Pt}-6\text{Pd}-35\text{Ce}-150\text{aluminum}_2\text{O}_3/29\text{SiO}_2$ /

base was acquired by a series of operations.

[0037]The catalyst which reduced the water retention capacity of the <example catalyst 4> porous carrier by improving hydrophobicity by SiO_2 was prepared in the following

procedures.

[0038]The silica sol solution was added to gamma-alumina powder, wet kneading was carried out, and it was considered as paste state. After calcinating this at desiccation, then 450 **, the ball mill ground and mean particle diameter was 20micro or less. the above -- SiO_2 -- 16wt% -- the included gamma-alumina was obtained. Then, the alumina coating

honeycomb base was obtained by the same method as the example catalyst 1. Ce, Pt, Pd, and Mg were supported with the method same to an alumina coating honeycomb base as Example 1.

[0039]The honeycomb shape catalyst of $2\text{Mg}-2.7\text{Pt}-6\text{Pd}-35\text{Ce}- (45\text{SiO}_2-150\text{aluminum}_2\text{O}_3) /$

base was acquired by a series of operations. Having combined the inside of () mutually by the wet **** method here is shown.

[0040]The catalyst which reduced the water retention capacity of the both sides of the <example catalyst 5> catalyst substrate and a porous carrier by SiO_2 was prepared in the following procedures.

[0041]By the example catalyst 3 and the method, the honeycomb base which reduced water retention capacity by SiO_2 was obtained. SiO_2 content alumina was obtained by the example catalyst 4 and the method. The honeycomb base was coated with SiO_2 content alumina by the example catalyst 1 and the method, and Ce, Pt, Pd, and Mg were further supported with Example 1 and the method.

[0042]The honeycomb shape catalyst of $-2.7\text{Pt}-6\text{Pd}-35\text{Ce}- (24\text{SiO}_2-150\text{aluminum}_2\text{O}_3) /$

53SiO_2 base was acquired 2 Mg by a series of operations.

[0043]The following catalyst group which uses $\text{aluminum}_2\text{O}_3$ instead of SiO_2 as a material which improves the hydrophobicity in the example catalyst 1-5, and reduces water retention capacity was prepared.

[0044]The catalyst which reduced the water retention capacity of the both sides of the <example catalyst 6> catalyst substrate and a porous carrier by $\text{aluminum}_2\text{O}_3$.

[0045]the silica in the example catalyst 1 -- sol -- instead of -- alumina sol (solids concentration 20wt%; alumina sol 520 (trade name) made from Nissan Chemicals) -- using it. The honeycomb shape catalyst of $2\text{Mg}-2.7\text{Pt}-6\text{Pd}-35\text{Ce}/53\text{aluminum}_2\text{O}_3-$

$150\text{aluminum}_2\text{O}_3$ / base was acquired.

[0046]The catalyst which reduced the water retention capacity of the both sides of the

<example catalyst 7> catalyst substrate and a porous carrier by aluminum₂O₃.

[0047]the silica in the example catalyst 2 -- sol -- instead of -- alumina sol -- using it -- 55aluminum₂O₃ / 2Mg-2.7 -- the honeycomb shape catalyst of Pt-6Pd-35Ce-150aluminum₂O₃ / base was acquired.

[0048]The catalyst which reduced the water retention capacity of the <example catalyst 8> honeycomb base by aluminum₂O₃.

[0049]the silica in the example catalyst 3 -- sol -- instead of -- alumina sol -- using it -- 2Mg-2.7Pt-6Pd-35 -- the honeycomb shape catalyst of Ce-150aluminum₂O₃/29aluminum₂O₃ / base was acquired.

[0050]The catalyst which reduced the water retention capacity of the <example catalyst 9> porous carrier by SiO₂.

[0051]the silica in the example catalyst 4 -- sol -- instead of -- alumina sol -- using it -- 2Mg-2.7Pt-6Pd-35Ce- (24aluminum₂O₃-150aluminum₂O₃) / base -- the honeycomb shape catalyst was acquired.

[0052]The catalyst which reduced the water retention capacity of the both sides of the <example catalyst 10> catalyst substrate and a porous carrier by SiO₂.

[0053]the silica in the example catalyst 5 -- sol -- instead of -- alumina sol -- using it -- 2Mg-the honeycomb shape catalyst of -6Pd-35Ce- (24aluminum₂O₃-150aluminum₂O₃) / 53aluminum₂O₃ / base was acquired 2.7 Pt.

[0054]The following catalyst group which uses TiO₂ instead of SiO₂ as a material which improves the hydrophobicity in the example catalyst 1-5, and reduces water retention capacity was prepared.

[0055]The catalyst which reduced the water retention capacity of the both sides of the <example catalyst 11> catalyst substrate and a porous carrier by TiO₂.

[0056]the silica in the example catalyst 1 -- sol -- instead of -- a titania -- using sol (solids concentration about 30 wt(s)%; the titania by Ishihara Sangyo Kaisha, Ltd. sol diluting TST-01 solids concentration adjustment), [prepare and] The honeycomb shape catalyst of 2Mg-2.7Pt-6Pd-35Ce/53TiO₂-150aluminum₂O₃ / base was acquired.

[0057]The catalyst which reduced the water retention capacity of the both sides of the <example catalyst 12> catalyst substrate and a porous carrier by TiO₂.

[0058]the silica in the example catalyst 2 -- sol -- instead of -- a titania -- the honeycomb shape catalyst of 55TiO₂/2Mg-2.7Pt-6Pd-35Ce-150aluminum₂O₃ / base was acquired using sol.

[0059]The catalyst which reduced the water retention capacity of the <example catalyst 13> honeycomb base by TiO₂.

[0060]the silica in the example catalyst 3 -- sol -- instead of -- a titania -- the honeycomb shape catalyst of 2Mg-2.7Pt-6Pd-35Ce-150aluminum₂O₃/29TiO₂ / base was acquired using sol.

[0061]The catalyst which reduced the water retention capacity of the <example catalyst

14> porous carrier by TiO_2 .

[0062]the silica in the example catalyst 4 -- sol -- instead of -- a titania -- the honeycomb shape catalyst of $2\text{Mg}-2.7\text{Pt}-6\text{Pd}-35\text{Ce}-(24\text{TiO}_2-150\text{aluminum}_2\text{O}_3)$ / base was acquired using sol.

[0063]The catalyst which reduced the water retention capacity of the both sides of the <example catalyst 15> catalyst substrate and a porous carrier by TiO_2 .

[0064]the silica in the example catalyst 5 -- sol -- instead of -- a titania -- the honeycomb shape catalyst of $2\text{Mg}-2.7\text{Pt}-6\text{Pd}-35\text{Ce}-(24\text{TiO}_2-150\text{aluminum}_2\text{O}_3)/53\text{TiO}_2$ / base was acquired using sol.

[0065]The following catalyst group which uses SiC instead of SiO_2 as a material which improves the hydrophobicity in the example catalyst 1-2, and reduces water retention capacity was prepared.

[0066]The catalyst which reduced the water retention capacity of the both sides of the <example catalyst 16> catalyst substrate and a porous carrier by SiC .

[0067]the silica in the example catalyst 1 -- sol -- instead of -- silica -- the liquid (SiC 20wt % and SiO_2 10wt%) which made sol distribute SiC impalpable powder, [use and] The honeycomb shape catalyst of $2\text{Mg}-2.7\text{Pt}-6\text{Pd}-35\text{Ce}/(50\text{SiC}-25\text{SiO}_2)-150\text{aluminum}_2\text{O}_3$ / base was acquired.

[0068]The catalyst which reduced the water retention capacity of the both sides of the <example catalyst 17> catalyst substrate and a porous carrier by SiC .

[0069]the silica in the example catalyst 2 -- sol -- instead of -- SiC impalpable powder -- distributing -- having made -- liquid (SiC 20wt% and SiO_2 10wt%) -- using it. The

honeycomb shape catalyst of $(50\text{SiC}-25\text{SiO}_2)/2\text{Mg}-2.7\text{Pt}-6\text{Pd}-35\text{Ce}-150\text{aluminum}_2\text{O}_3$ / base was acquired.

[0070]The following catalyst group which reduced pore volume by SiO_2 etc. and reduced water retention capacity was prepared.

[0071]The catalyst which reduced the pore volume of the both sides of the <example catalyst 18> catalyst substrate and a porous carrier by SiO_2 , and reduced water retention capacity.

[0072]By the example catalyst 1 and the method, the alumina coating honeycomb base with an alumina coating amount of 150 g/L was obtained. SiO_2 was too added with the example catalyst 1, the method, and material to the alumina coating honeycomb base. namely, an alumina coating honeycomb base -- silica -- after being immersed in sol, 1h was calcinated at desiccation and 600 more **, and SiO_2 was added. The above operation was repeated and 290 g/L-honeycomb addition of the SiO_2 was carried out. Ce, Pt, Pd, and Mg were supported with Example 1 and the method to the honeycomb base.

[0073]The honeycomb shape catalyst of $2\text{Mg}-2.7\text{Pt}-6\text{Pd}-35\text{Ce}/290\text{SiO}_2-150\text{aluminum}_2\text{O}_3$ / base was acquired above.

[0074]The catalyst which reduced the water retention capacity of the <example catalyst 19> honeycomb base by SiO_2 .

[0075]SiO₂ was added to the honeycomb base with Example 3, the method, and material. namely, a honeycomb base -- silica -- after being immersed in sol, it dried, and 1h was continuously calcinated at 600 **, and SiO₂ was added. The catalyst substrate which repeated the above operation and covered 160 g/L of SiO₂ was obtained.

[0076]The base was coated with alumina by Example 1 and the method, and 150 g/L of alumina was coated. Ce, Pt, Pd, and Mg were supported with the method same to an alumina coating honeycomb base as Example 1.

[0077]The honeycomb shape catalyst of 2Mg-2.7Pt-6Pd-35Ce-150aluminum₂O₃/160SiO₂ / base was acquired by a series of operations.

[0078]The catalyst which reduced the pore volume of the both sides of the <example catalyst 20> catalyst substrate and a porous carrier by aluminum₂O₃, and reduced water retention capacity.

[0079]the silica of the example catalyst 18 -- it replaced with sol, alumina sol was used, and the honeycomb shape catalyst of 2Mg-2.7Pt-6Pd-35Ce/480aluminum₂O₃-150aluminum₂O₃ / base was acquired.

[0080]The catalyst which reduced the pore volume of the <example catalyst 21> honeycomb base by aluminum₂O₃, and reduced water retention capacity.

[0081]the silica of the example catalyst 19 -- it replaced with sol, alumina sol was used, and the honeycomb shape catalyst of 2Mg-2.7Pt-6Pd-35Ce-150aluminum₂O₃/260aluminum₂O₃ / base was acquired.

[0082]The catalyst which reduced the pore volume of the both sides of the <example catalyst 22> catalyst substrate and a porous carrier by TiO₂, and reduced water retention capacity.

[0083]the silica of the example catalyst 18 -- replacing with sol -- a titania -- sol was used and the honeycomb shape catalyst of 2Mg-2.7Pt-6Pd-35Ce/550TiO₂-150aluminum₂O₃ / base was acquired.

[0084]The catalyst which reduced the pore volume of the <example catalyst 23> honeycomb base by TiO₂, and reduced water retention capacity.

[0085]the silica of the example catalyst 19 -- replacing with sol -- a titania -- sol was used and the honeycomb shape catalyst of 2Mg-2.7Pt-6Pd-35Ce-150aluminum₂O₃/300TiO₂ / base was acquired.

[0086]The following catalyst group which reduced pore volume with the rare earth metal oxide, and reduced water retention capacity was prepared.

[0087]The catalyst which reduced the pore volume of the both sides of the <example catalyst 24> catalyst substrate and a porous carrier by CeO₂, and reduced water retention capacity.

[0088]the silica of the example catalyst 18 -- it replaced with sol, cerium nitrate solution was used, and the honeycomb shape catalyst of 2Mg-2.7Pt-6Pd-35Ce/475CeO₂-150aluminum₂O₃ / base was acquired.

[0089]The catalyst which reduced the pore volume of the <example catalyst 25>

honeycomb base by CeO_2 , and reduced water retention capacity.

[0090]the silica of the example catalyst 19 -- it replaced with sol, cerium nitrate solution was used, and the honeycomb shape catalyst of 2Mg-2.7Pt-6Pd-35Ce-150aluminum $_2\text{O}_3$ /260 CeO_2 / base was acquired.

[0091]The catalyst which reduced the pore volume of the both sides of the <example catalyst 26> catalyst substrate and a porous carrier by La_2O_3 , and reduced water retention capacity.

[0092]the silica of the example catalyst 18 -- it replaced with sol, lanthanum nitrate solution was used, and the honeycomb shape catalyst of 2Mg-2.7Pt-6Pd-35Ce/425 La_2O_3 -150aluminum $_2\text{O}_3$ / base was acquired.

[0093]The catalyst which reduced the pore volume of the <example catalyst 27> honeycomb base by La_2O_3 , and reduced water retention capacity.

[0094]the silica of the example catalyst 19 -- it replaced with sol, lanthanum nitrate solution was used, and the honeycomb shape catalyst of 2Mg-2.7Pt-6Pd-35Ce-150aluminum $_2\text{O}_3$ /230 La_2O_3 / base was acquired.

[0095]The following catalyst group which reduced pore volume with the alkaline earth metal compound, and reduced water retention capacity was prepared.

[0096]The catalyst which reduced the pore volume of the both sides of the <example catalyst 28> catalyst substrate and a porous carrier with Sr compound, and reduced water retention capacity.

[0097]the silica of the example catalyst 18 -- it replaced with sol, strontium nitrate solution was used, and the honeycomb shape catalyst of 2Mg-2.7Pt-6Pd-35Ce/305SrO-150aluminum $_2\text{O}_3$ / base was acquired.

[0098]The catalyst which reduced the pore volume of the <example catalyst 29> honeycomb base with Sr compound, and reduced water retention capacity.

[0099]the silica of the example catalyst 19 -- it replaced with sol, strontium nitrate solution was used, and the honeycomb shape catalyst of 2Mg-2.7Pt-6Pd-35Ce-150aluminum $_2\text{O}_3$ /165SrO / base was acquired.

[0100]The catalyst which reduced the pore volume of the both sides of the <example catalyst 30> catalyst substrate and a porous carrier with Ba compound, and reduced water retention capacity.

[0101]the silica of the example catalyst 18 -- it replaced with sol, barium acetate solution was used, and the honeycomb shape catalyst of 2Mg-2.7Pt-6Pd-35Ce/300BaO-150aluminum $_2\text{O}_3$ / base was acquired.

[0102]The catalyst which reduced the pore volume of the <example catalyst 31> honeycomb base with Sr compound, and reduced water retention capacity.

[0103]the silica of the example catalyst 19 -- it replaced with sol, barium acetate solution was used, and the honeycomb shape catalyst of 2Mg-2.7Pt-6Pd-35Ce-150aluminum $_2\text{O}_3$ /195BaO / base was acquired.

[0104]Although the quantity of the alkali metal compound was represented with the example catalyst 29-31 by the weight of the oxide, these can take other gestalten, such as carbonate and a nitrate, according to atmosphere.

[0105]The following catalyst group which reduced pore volume with the transition metal oxide, and reduced water retention capacity was prepared.

[0106]The catalyst which reduced the pore volume of the both sides of the <example catalyst 32> catalyst substrate and a porous carrier by Fe_2O_3 , and reduced water retention capacity.

[0107]the silica of the example catalyst 18 -- it replaced with sol, the second ferrum water solution of nitric acid was used, and the honeycomb shape catalyst of $2\text{Mg}-2.7\text{Pt}-6\text{Pd}-35\text{Ce}/330\text{Fe}_2\text{O}_3-150\text{aluminum}_2\text{O}_3$ / base was acquired.

[0108]The catalyst which reduced the pore volume of the <example catalyst 33> honeycomb base with the Fe_2O_3 compound, and reduced water retention capacity.

[0109]the silica of the example catalyst 19 -- it replaced with sol, the second ferrum water solution of nitric acid was used, and the honeycomb shape catalyst of $2\text{Mg}-2.7\text{Pt}-6\text{Pd}-35\text{Ce}-150\text{aluminum}_2\text{O}_3/180\text{Fe}_2\text{O}_3$ / base was acquired.

[0110]The both sides of the <comparative example catalyst 1> catalyst substrate and the porous carrier adjusted the catalyst which does not carry out water retention capacity reduction processing in the following procedures.

[0111]The honeycomb base made from cordierite of the same specification as the example catalyst 1 was coated with 150 g/L of alumina by the example catalyst 1 and the method.

[0112]Ce, Pt, Pd, and Mg were too supported with the example catalyst 1 and the method to the alumina coating honeycomb base obtained by the above-mentioned operation.

[0113]The honeycomb shape catalyst of $-2.7\text{Pt}-6\text{Pd}-35\text{Ce}/150\text{aluminum}_2\text{O}_3$ was acquired 2 Mg above.

[0114]The following reduced catalyst group was prepared by heightening water retention capacity with the catalyst which uses a metal honeycomb base, and improving hydrophobicity by SiO_2 .

[0115]The catalyst which reduced the water retention capacity of the both sides of the <example catalyst 34> catalyst substrate and a porous carrier.

[0116]It replaced with the honeycomb base made from cordierite of the example catalyst 1, the following metal honeycomb was used, and the honeycomb shape catalyst of the $2\text{Mg}-2.7\text{Pt}-6\text{Pd}-35\text{Ce}/29\text{SiO}_2-150\text{aluminum}_2\text{O}_3/\text{M}$ base was acquired.

[0117]The specifications of the used metal honeycomb are material ferrite series stainless steel, the capacity 1L, number of cells 400 cell / in^2 , 0.05 mm of cell wall thickness, and 90% of hole density, in piles, two boards, average tabular and plate-like, are rolled cylindrical, and carry out low attachment, and maintain cylindrical shape.

[0118]The catalyst which reduced the water retention capacity of the both sides of the <example catalyst 35> catalyst substrate and a porous carrier by SiO_2 .

[0119]It replaced with the honeycomb base made from cordierite in the example catalyst 2, the metal honeycomb was used, and the honeycomb shape catalyst of the $31\text{SiO}_2/2\text{Mg}-2.7\text{Pt}-6\text{Pd}-35\text{Ce}-150\text{aluminum}_2\text{O}_3/\text{M}$ base was acquired.

The catalyst which reduced the water retention capacity of the <example catalyst 36> honeycomb base by SiO_2 .

[0120]It replaced with the honeycomb base made from cordierite in the example catalyst 3,

the metal honeycomb was used, and the honeycomb shape catalyst of the $2\text{Mg}-2.7\text{Pt}-6\text{Pd}-35\text{Ce}/(24\text{SiO}_2-150\text{aluminum}_2\text{O}_3)/\text{M}$ base was acquired.

[0121]The catalyst which reduced the water retention capacity of the both sides of the <example catalyst 37> catalyst substrate and a porous carrier by $\text{aluminum}_2\text{O}_3$.

[0122]It replaced with the honeycomb base made from cordierite in the example catalyst 7, the metal honeycomb was used, and the honeycomb shape catalyst of the $31\text{aluminum}_2\text{O}_3/2\text{Mg}-2.7\text{Pt}-6\text{Pd}-35\text{Ce}-150\text{aluminum}_2\text{O}_3/\text{M}$ base was acquired.

[0123]The catalyst which reduced the water retention capacity of the both sides of the <example catalyst 38> catalyst substrate and a porous carrier by TiO_2 .

[0124]It replaced with the honeycomb base made from cordierite in the example catalyst 11, the metal honeycomb was used, and the honeycomb shape catalyst of the $2\text{Mg}-2.7\text{Pt}-6\text{Pd}-35\text{Ce}/29\text{TiO}_2-150\text{aluminum}_2\text{O}_3/\text{M}$ base was acquired.

[0125]The catalyst which reduced the water retention capacity of the both sides of the <example catalyst 39> catalyst substrate and a porous carrier by TiO_2 .

[0126]It replaced with the honeycomb base made from cordierite in the example catalyst 12, the metal honeycomb was used, and the honeycomb shape catalyst of the $31\text{TiO}_2/2\text{Mg}-2.7\text{Pt}-6\text{Pd}-35\text{Ce}-150\text{aluminum}_2\text{O}_3/\text{M}$ base was acquired.

[0127]The catalyst which reduced the water retention capacity of the <example catalyst 40> porous carrier by TiO_2 .

[0128]It replaced with the honeycomb base made from cordierite in the example catalyst 14, the metal honeycomb was used, and the honeycomb shape catalyst of the $2\text{Mg}-2.7\text{Pt}-6\text{Pd}-35\text{Ce}/(29\text{TiO}_2-150\text{aluminum}_2\text{O}_3)/\text{M}$ base was acquired.

[0129]The catalyst which reduced the water retention capacity of the both sides of the <example catalyst 41> catalyst substrate and a porous carrier by SiC .

[0130]It replaced with the honeycomb base made from cordierite in the example catalyst 16, the metal honeycomb was used, and the honeycomb shape catalyst of the $2\text{Mg}-2.7\text{Pt}-6\text{Pd}-35\text{Ce}/(50\text{SiC}-25\text{SiO}_2)-150\text{aluminum}_2\text{O}_3/\text{M}$ base was acquired.

[0131]The catalyst which reduced the water retention capacity of the both sides of the <example catalyst 42> catalyst substrate and a porous carrier by SiC .

[0132]It replaced with the honeycomb base made from cordierite in the example catalyst 17, the metal honeycomb was used, and the honeycomb shape catalyst of the $(50\text{SiC}-25\text{SiO}_2)/2\text{Mg}-2.7\text{Pt}-6\text{Pd}-35\text{Ce}-150\text{aluminum}_2\text{O}_3/\text{M}$ base was acquired.

[0133]The following catalyst group which reduced pore volume by SiO_2 etc. and reduced water retention capacity was prepared.

[0134]The catalyst which reduced the pore volume of the both sides of the <example catalyst 43> catalyst substrate and a porous carrier by SiO_2 , and reduced water retention capacity.

[0135]It replaced with the honeycomb base made from cordierite in the example catalyst 18, the metal honeycomb was used, and the honeycomb shape catalyst of the $2\text{Mg}-2.7\text{Pt}-6\text{Pd}-35\text{Ce}/130\text{SiO}_2-150\text{aluminum}_2\text{O}_3/\text{M}$ base was acquired.

[0136]The catalyst which reduced the pore volume of the both sides of the <example catalyst 44> catalyst substrate and a porous carrier by TiO_2 , and reduced water retention capacity.

[0137]It replaced with the honeycomb base made from cordierite in the example catalyst 22, the metal honeycomb was used, and the honeycomb shape catalyst of the $2\text{Mg}-2.7\text{Pt}-6\text{Pd}-35\text{Ce}/250\text{TiO}_2-150\text{aluminum}_2\text{O}_3/\text{M}$ base was acquired.

[0138]The catalyst which reduced the pore volume of the both sides of the <example catalyst 45> catalyst substrate and a porous carrier by CeO_2 , and reduced water retention capacity.

[0139]It replaced with the honeycomb base made from cordierite in the example catalyst 24, the metal honeycomb was used, and the honeycomb shape catalyst of the $2\text{Mg}-2.7\text{Pt}-6\text{Pd}-35\text{Ce}/270\text{CeO}_2-150\text{aluminum}_2\text{O}_3/\text{M}$ base was acquired.

[0140]The catalyst which reduced the pore volume of the both sides of the <example catalyst 46> catalyst substrate and a porous carrier by La_2O_3 , and reduced water retention capacity.

[0141]It replaced with the honeycomb base made from cordierite in the example catalyst 26, the metal honeycomb was used, and the honeycomb shape catalyst of the $2\text{Mg}-2.7\text{Pt}-6\text{Pd}-35\text{Ce}/195\text{La}_2\text{O}_3-150\text{aluminum}_2\text{O}_3/\text{M}$ base was acquired.

[0142]The catalyst which reduced the pore volume of the both sides of the <example catalyst 47> catalyst substrate and a porous carrier with Sr compound, and reduced water retention capacity.

[0143]It replaced with the honeycomb base made from cordierite in the example catalyst 28, the metal honeycomb was used, and the honeycomb shape catalyst of the $2\text{Mg}-2.7\text{Pt}-6\text{Pd}-35\text{Ce}/140\text{SrO}-150\text{aluminum}_2\text{O}_3/\text{M}$ base was acquired.

[0144]The catalyst which reduced the pore volume of the both sides of the <example catalyst 48> catalyst substrate and a porous carrier with Ba compound, and reduced water retention capacity.

[0145]It replaced with the honeycomb base made from cordierite in the example catalyst 30, the metal honeycomb was used, and the honeycomb shape catalyst of the $2\text{Mg}-2.7\text{Pt}-6\text{Pd}-35\text{Ce}/140\text{BaO}-150\text{aluminum}_2\text{O}_3/\text{M}$ base was acquired.

[0146]The catalyst which reduced the pore volume of the both sides of the <example catalyst 49> catalyst substrate and a porous carrier by Fe_2O_3 , and reduced water retention capacity.

[0147]It replaced with the honeycomb base made from cordierite in the example catalyst 32, the metal honeycomb was used, and the honeycomb shape catalyst of the $2\text{Mg}-2.7\text{Pt}-6\text{Pd}-35\text{Ce}/150\text{Fe}_2\text{O}_3-150\text{aluminum}_2\text{O}_3/\text{M}$ base was acquired.

[0148]The catalyst which does not do water retention capacity reduction processing in the both sides of the <comparative example catalyst 2> catalyst substrate and a porous carrier.

[0149]It replaced with the honeycomb base made from cordierite in the example catalyst 1, the metal honeycomb was used, and the honeycomb shape catalyst of the $2\text{Mg}-2.7\text{Pt}-6\text{Pd}-35\text{Ce}/150\text{aluminum}_2\text{O}_3/\text{M}$ base was acquired.

[0150]The following evaluations were carried out after heat-treating a <quality

assessment> example catalyst and a comparative example catalyst at 950 ** under the air atmosphere in an electric furnace for 50 hours.

[0151]An evaluation object catalyst is placed about 800 mm directly under [engine] the gasoline-powered vehicle of the displacement 2.2L as previous announcement intermediation, the three way component catalyst (1.3L) as a main catalyst is put on an under floor, and it was made to circulate exhaust gas in order of previous announcement intermediation and a main catalyst. A heat conductive pair is provided immediately after previous announcement intermediation, and it enabled it to detect the temperature of previous announcement intermediation exit exhaust gas. The time from the starting [which runs vehicles in the LA-4 mode which is U.S. emission-requirement running mode] time from which the outlet gas temperature of previous announcement intermediation requires them for amounting to 300 ** on a chassis dynamometer was evaluated.

[0152]The evaluation result of <the comparative example catalyst 1> which omits the reduced evaluation result of <the example catalyst 1-5> and water retention capacity reduction processing was shown in Table 1 by heightening water retention capacity with the catalyst which uses the honeycomb base made from ceramics, and improving hydrophobicity by SiO_2 .

[0153]

[Table 1]

表 1

| 触媒組成 | 出口ガス温度が 300°Cに達するに 要する時間(sec) |
|--|-------------------------------------|
| 2Mg-2.7Pt-6Pd-35Ce/53SiO ₂ -150Al ₂ O ₃ /基体 | 60 |
| 55SiO ₂ /2Mg-2.7Pt-6Pd-35Ce-150Al ₂ O ₃ /基体 | 61 |
| 2Mg-2.7Pt-6Pd-35Ce-150Al ₂ O ₃ /29SiO ₂ /基体 | 66 |
| 2Mg-2.7Pt-6Pd-35Ce-(24SiO ₂ -150Al ₂ O ₃)/基体 | 64 |
| 2Mg-2.7Pt-6Pd-35Ce-(24SiO ₂ -150Al ₂ O ₃)/53SiO ₂ /基体 | 60 |
| 2Mg-2.7Pt-6Pd-35Ce-150Al ₂ O ₃ /基体 | 70 |

| | 触媒構成 処理部分： <input type="checkbox"/> | |
|-----------|--|-----|
| ＜実施例触媒 1＞ | 活性成分＋多孔質担体＋基体 | 2Mg |
| ＜実施例触媒 2＞ | 活性成分＋多孔質担体＋基体 | 55% |
| ＜実施例触媒 3＞ | 活性成分＋多孔質担体＋基体 | 2Mg |
| ＜実施例触媒 4＞ | 活性成分＋多孔質担体＋基体 | 2Mg |
| ＜実施例触媒 5＞ | 活性成分＋多孔質担体＋基体 | 2Mg |
| ＜比較例触媒 1＞ | 活性成分＋多孔質担体＋基体 | 2Mg |

[0154]The evaluation result of <the example catalyst 6-10> which similarly reduced water retention capacity by improving hydrophobicity by aluminum₂O₃ was shown in Table 2.

[0155]

[Table 2]

表 2

| | 処理材料 | 触媒構成 処理部分： <input type="checkbox"/> | 触媒組成 | 出口ガス温度が 300℃に達するに 要する時間(sec) |
|-----------|--------------------------------|---|--|------------------------------------|
| <実施例触媒6> | Al ₂ O ₃ | 活性成分 + 多孔質担体 + 基体 | 2Mg - 2.7Pt - 6Pd - 35Ce / 53Al ₂ O ₃ - 150Al ₂ O ₃ / 基体 | 65 |
| <実施例触媒7> | Al ₂ O ₃ | 活性成分 + 多孔質担体 + 基体 | 55SiO ₂ / 2Mg - 2.7Pt - 6Pd - 35Ce - 150Al ₂ O ₃ / 基体 | 65 |
| <実施例触媒8> | Al ₂ O ₃ | 活性成分 + 多孔質担体 + 基体 | 2Mg - 2.7Pt - 6Pd - 35Ce - 150Al ₂ O ₃ / 29Al ₂ O ₃ / 基体 | 69 |
| <実施例触媒9> | Al ₂ O ₃ | 活性成分 + 多孔質担体 + 基体 | 2Mg - 2.7Pt - 6Pd - 35Ce - (24Al ₂ O ₃ - 150Al ₂ O ₃) / 基体 | 67 |
| <実施例触媒10> | Al ₂ O ₃ | 活性成分 + 多孔質担体 + 基体 | 2Mg - 2.7Pt - 6Pd - 35Ce - (24Al ₂ O ₃ - 150Al ₂ O ₃) / 53Al ₂ O ₃ / 基体 | 64 |

[0156]The evaluation result of <the example catalyst 11-15> which similarly reduced water retention capacity by improving hydrophobicity by TiO_2 was shown in Table 3.

[0157]

[Table 3]

表 3

| | 処理材料 | 触媒構成 処理部分： <input type="checkbox"/> | 触媒組成 | 出口ガス温度が 300°Cに達するに 要する時間(sec) |
|--------|----------------|--|--|-------------------------------------|
| 例触媒11> | TiO_2 | 活性成分+多孔質担体+基体 | 2Mg-2.7Pt-6Pd-35Ce/ 53TiO_2 - $150\text{Al}_2\text{O}_3$ /基体 | 64 |
| 例触媒12> | TiO_2 | 活性成分+多孔質担体+基体 | 55TiO_2 /2Mg-2.7Pt-6Pd-35Ce- $150\text{Al}_2\text{O}_3$ /基体 | 63 |
| 例触媒13> | TiO_2 | 活性成分+多孔質担体+基体 | 2Mg-2.7Pt-6Pd-35Ce- $150\text{Al}_2\text{O}_3$ /29 TiO_2 /基体 | 67 |
| 例触媒14> | TiO_2 | 活性成分+多孔質担体+基体 | 2Mg-2.7Pt-6Pd-35Ce-(24 TiO_2 - $150\text{Al}_2\text{O}_3$)/基体 | 66 |
| 例触媒15> | TiO_2 | 活性成分+多孔質担体+基体 | 2Mg-2.7Pt-6Pd-35Ce-(24 TiO_2 - $150\text{Al}_2\text{O}_3$)/53 TiO_2 /基体 | 63 |

[0159]

[Table 4]

表 4

| 処理材料 | 触媒構成 処理部分： <input type="checkbox"/> | 触媒組成 | 出口ガス温度が 300℃に達するに 要する時間(sec) |
|-------|---|---|------------------------------------|
| > SiC | 活性成分 + 多孔質担体 + 基体 | 2Mg - 2.7Pt - 6Pd - 35Ce / (50SiC - 25SiO ₂) - 150Al ₂ O ₃ / 基体 | 51 |
| > SiC | 活性成分 + 多孔質担体 + 基体 | (50SiC - 25SiO ₂) / 2Mg - 2.7Pt - 6Pd - 35Ce - 150Al ₂ O ₃ / 基体 | 50 |

| | | |
|--|--|-----------|
| | | |
| | | <実施例触媒16> |
| | | <実施例触媒17> |

[0160]The evaluation result of <the example catalyst 18-23> which similarly reduced water retention capacity by reducing pore volume by SiO_2 and aluminum $_2\text{O}_3$ and TiO_2 was shown in Table 5.

[0161]

[Table 5]

表 5

| 処理材料 | 触媒構成 処理部分： <input type="checkbox"/> | 触媒組成 | 出口ガス温度が 300°Cに達するに 要する時間(sec) |
|-------------------------|--|---|-------------------------------------|
| SiO_2 | 活性成分 + 多孔質担体 + 基体 | 2Mg-2.7Pt-6Pd-35Ce/290 SiO_2 -150 Al_2O_3 /基体 | 49 |
| SiO_2 | 活性成分 + 多孔質担体 + 基体 | 2Mg-2.7Pt-6Pd-35Ce-150 Al_2O_3 /180 SiO_2 /基体 | 62 |
| Al_2O_3 | 活性成分 + 多孔質担体 + 基体 | 2Mg-2.7Pt-6Pd-35Ce/480 Al_2O_3 -150 Al_2O_3 /基体 | 60 |
| Al_2O_3 | 活性成分 + 多孔質担体 + 基体 | 2Mg-2.7Pt-6Pd-35Ce-150 Al_2O_3 /260 Al_2O_3 /基体 | 63 |
| TiO_2 | 活性成分 + 多孔質担体 + 基体 | 2Mg-2.7Pt-6Pd-35Ce/550 TiO_2 -150 Al_2O_3 /基体 | 55 |
| TiO_2 | 活性成分 + 多孔質担体 + 基体 | 2Mg-2.7Pt-6Pd-35Ce-150 Al_2O_3 /300 TiO_2 /基体 | 64 |

| 処理材料 | |
|--------------------------------|-----------|
| SiO ₂ | <実施例触媒18> |
| SiO ₂ | <実施例触媒19> |
| Al ₂ O ₃ | <実施例触媒20> |
| Al ₂ O ₃ | <実施例触媒21> |
| TiO ₂ | <実施例触媒22> |
| TiO ₂ | <実施例触媒23> |

[0162] Similarly, By reducing pore volume with the <example catalyst 24-27> and alkaline-earth metals which reduced water retention capacity by reducing pore volume with a rare earth metal. The evaluation result of the <example catalyst 32-33> reduced by reducing pore volume with the reduced <example catalyst 28-31> and transition metal oxide was shown in Table 6.

[0163]

[Table 6]

表 6

| 触媒構成 処理部分: <input type="checkbox"/> | 触媒組成 | 出口ガス温度が 300°Cに達するに 要する時間(sec) |
|--|---|-------------------------------------|
| 成分 + 多孔質担体 + 基体 | 2Mg-2.7Pt-6Pd-35Ce/475CeO ₂ -150Al ₂ O ₃ /基体 | 49 |
| 成分 + 多孔質担体 + 基体 | 2Mg-2.7Pt-6Pd-35Ce-150Al ₂ O ₃ /280CeO ₂ /基体 | 58 |
| 成分 + 多孔質担体 + 基体 | 2Mg-2.7Pt-6Pd-35Ce/425La ₂ O ₃ -150Al ₂ O ₃ /基体 | 50 |
| 成分 + 多孔質担体 + 基体 | 2Mg-2.7Pt-6Pd-35Ce-150Al ₂ O ₃ /230La ₂ O ₃ /基体 | 59 |
| 成分 + 多孔質担体 + 基体 | 2Mg-2.7Pt-6Pd-35Ce/305SrO-150Al ₂ O ₃ /基体 | 51 |
| 成分 + 多孔質担体 + 基体 | 2Mg-2.7Pt-6Pd-35Ce-150Al ₂ O ₃ /165SrO/基体 | 60 |
| 成分 + 多孔質担体 + 基体 | 2Mg-2.7Pt-6Pd-35Ce/300BaO-150Al ₂ O ₃ /基体 | 50 |
| 成分 + 多孔質担体 + 基体 | 2Mg-2.7Pt-6Pd-35Ce-150Al ₂ O ₃ /195BaO/基体 | 58 |
| 成分 + 多孔質担体 + 基体 | 2Mg-2.7Pt-6Pd-35Ce/330Fe ₂ O ₃ -150Al ₂ O ₃ /基体 | 50 |
| 成分 + 多孔質担体 + 基体 | 2Mg-2.7Pt-6Pd-35Ce-150Al ₂ O ₃ /180Fe ₂ O ₃ /基体 | 59 |

| 处理材料 | 活性成分 + |
|-----------|--------------------------------|
| <实施例触媒24> | CeO ₂ |
| <实施例触媒25> | CeO ₂ |
| <实施例触媒26> | La ₂ O ₃ |
| <实施例触媒27> | La ₂ O ₃ |
| <实施例触媒28> | SrO |
| <实施例触媒29> | SrO |
| <实施例触媒30> | BaO |
| <实施例触媒31> | BaO |
| <实施例触媒32> | Fe ₂ O ₃ |
| <实施例触媒33> | Fe ₂ O ₃ |

[0164]With the catalyst which uses a metal honeycomb base. By improving hydrophobicity by the evaluation result of <the example catalyst 34-36> and aluminum₂O₃ which reduced water retention capacity by improving hydrophobicity by SiO₂. By improving hydrophobicity by the reduced evaluation result and TiO₂ of <the example catalyst 37>. The evaluation result of <the comparative example catalyst 2> which omits the <example catalyst 41-42> and water retention capacity reduction processing which were reduced by improving hydrophobicity by the reduced evaluation result and SiC of <the example catalyst 38-40> was shown in Table 7.

[0165]

[Table 7]

| | 処理材料 | 触媒構成 処理部分： <input type="checkbox"/> | 触媒組成 | 出口ガス温度が 300℃に達するに 要する時間(sec) |
|-----------|--------------------------------|--|---|------------------------------------|
| <実施例触媒34> | SiO ₂ | 活性成分+多孔質担体+基体 | 2Mg-2.7Pt-6Pd-35Ce/29SiO ₂ -150Al ₂ O ₃ /M基体 | 66 |
| <実施例触媒35> | SiO ₂ | 活性成分+多孔質担体+基体 | 35SiO ₂ /2Mg-2.7Pt-6Pd-35Ce-150Al ₂ O ₃ /M基体 | 65 |
| <実施例触媒36> | SiO ₂ | 活性成分+多孔質担体+基体 | 2Mg-2.7Pt-6Pd-35Ce/(24SiO ₂ -150Al ₂ O ₃)/M基体 | 66 |
| <実施例触媒37> | Al ₂ O ₃ | 活性成分+多孔質担体+基体 | 31Al ₂ O ₃ /2Mg-2.7Pt-6Pd-35Ce-150Al ₂ O ₃ /M基体 | 71 |
| <実施例触媒38> | TiO ₂ | 活性成分+多孔質担体+基体 | 2Mg-2.7Pt-6Pd-35Ce/29TiO ₂ -150Al ₂ O ₃ /M基体 | 68 |
| <実施例触媒39> | TiO ₂ | 活性成分+多孔質担体+基体 | 31TiO ₂ /2Mg-2.7Pt-6Pd-35Ce-150Al ₂ O ₃ /M基体 | 67 |
| <実施例触媒40> | TiO ₂ | 活性成分+多孔質担体+基体 | 2Mg-2.7Pt-6Pd-35Ce/(29TiO ₂ -150Al ₂ O ₃)/M基体 | 68 |
| <実施例触媒41> | SiC | 活性成分+多孔質担体+基体 | 2Mg-2.7Pt-6Pd-35Ce/(50SiC-25SiO ₂)-150Al ₂ O ₃ /M基体 | 64 |
| <実施例触媒42> | SiC | 活性成分+多孔質担体+基体 | (50SiC-25SiO ₂)/2Mg-2.7Pt-6Pd-35Ce-150Al ₂ O ₃ /M基体 | 63 |
| <実施例触媒2> | — | 活性成分+多孔質担体+基体 | 2Mg-2.7Pt-6Pd-35Ce/150Al ₂ O ₃ /M基体 | 72 |

[0166]The evaluation result of <the example catalyst 43-49> which similarly reduced water

retention capacity by reducing pore volume with various metallic oxides was shown in Table 8.

[0167]

[Table 8]

表 8

| 処理材料 | 触媒構成 処理部分： <input type="checkbox"/> | 触媒組成 | 出口ガス温度が 300°Cに達するに 要する時間(sec) |
|-----------|--|--|-------------------------------------|
| <実施例触媒43> | 活性成分 + <input type="checkbox"/> 多孔質担体 + 基体 | 2Mg-2.7Pt-6Pd-35Ce/130SiO ₂ -150Al ₂ O ₃ /M基体 | 60 |
| <実施例触媒44> | 活性成分 + <input type="checkbox"/> 多孔質担体 + 基体 | 2Mg-2.7Pt-6Pd-35Ce/250TiO ₂ -150Al ₂ O ₃ /M基体 | 61 |
| <実施例触媒45> | 活性成分 + <input type="checkbox"/> 多孔質担体 + 基体 | 2Mg-2.7Pt-6Pd-35Ce/270CeO ₂ -150Al ₂ O ₃ /M基体 | 62 |
| <実施例触媒46> | 活性成分 + <input type="checkbox"/> 多孔質担体 + 基体 | 2Mg-2.7Pt-6Pd-35Ce/195La ₂ O ₃ -150Al ₂ O ₃ /M基体 | 63 |
| <実施例触媒47> | 活性成分 + <input type="checkbox"/> 多孔質担体 + 基体 | 2Mg-2.7Pt-6Pd-35Ce/140SrO-150Al ₂ O ₃ /M基体 | 64 |
| <実施例触媒48> | 活性成分 + <input type="checkbox"/> 多孔質担体 + 基体 | 2Mg-2.7Pt-6Pd-35Ce/140BaO-150Al ₂ O ₃ /M基体 | 63 |
| <実施例触媒49> | 活性成分 + <input type="checkbox"/> 多孔質担体 + 基体 | 2Mg-2.7Pt-6Pd-35Ce/150Fe ₂ O ₃ -150Al ₂ O ₃ /M基体 | 63 |

[0168]

[Effect of the Invention]According to the method of this invention, the quantity of heat which the amount of water maintenance of an exhaust gas cleaning catalyst reduces, and temperature up takes decreases greatly. As a result, it is at the internal-combustion engine starting time, time to be able to carry out temperature up of the exhaust gas cleaning catalyst quickly, and for a catalyst function is rash, and exhaust gas can be purified effectively.

[Translation done.]

* NOTICES *

JPO and INPIT are not responsible for any damages caused by the use of this translation.

- 1.This document has been translated by computer. So the translation may not reflect the original precisely.
- 2.**** shows the word which can not be translated.
- 3.In the drawings, any words are not translated.

DESCRIPTION OF DRAWINGS

[Brief Description of the Drawings]

[Drawing 1]The explanatory view showing the layout of the catalyst in the car of one example of this invention.

[Drawing 2]The explanatory view showing the layout of the catalyst in the car of the second example of this invention.

[Drawing 3]The explanatory view showing the layout of the catalyst in the car of the third example of this invention.

[Description of Notations]

1 [-- A main catalyst, 5 / -- Before-previous announcement intermediation, 6 / -- Air supply means.] -- An engine, 2 -- An exhaust gas channel, 3 -- Previous announcement intermediation, 4

[Translation done.]

* NOTICES *

JPO and INPIT are not responsible for any damages caused by the use of this translation.

- 1.This document has been translated by computer. So the translation may not reflect the

original precisely.

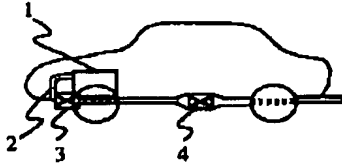
2.**** shows the word which can not be translated.

3.In the drawings, any words are not translated.

DRAWINGS

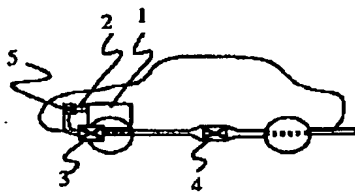
[Drawing 1]

図 1



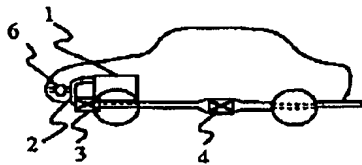
[Drawing 2]

図 2



[Drawing 3]

図 3



[Translation done.]

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開平10-225642

(43) 公開日 平成10年(1998) 8月25日

(51) Int.Cl.⁶

識別記号

F I

B 0 1 J 37/02

1 0 1

B 0 1 J 37/02

1 0 1 Z

B 0 1 D 53/86

Z A B

21/16

Z A B A

B 0 1 J 21/16

Z A B

23/58

A

23/63

23/89

A

23/58

33/00

E

審査請求 未請求 請求項の数 3 O L (全 15 頁) 最終頁に続く

(21) 出願番号

特願平9-30043

(22) 出願日

平成9年(1997) 2月14日

(71) 出願人 000005108

株式会社日立製作所

東京都千代田区神田駿河台四丁目6番地

(72) 発明者 黒田 修

茨城県日立市大みか町七丁目1番1号 株式会社日立製作所日立研究所内

(72) 発明者 小川 敏雄

茨城県日立市大みか町七丁目1番1号 株式会社日立製作所日立研究所内

(72) 発明者 飯塚 秀宏

茨城県日立市大みか町七丁目1番1号 株式会社日立製作所日立研究所内

(74) 代理人 弁理士 小川 勝男

最終頁に続く

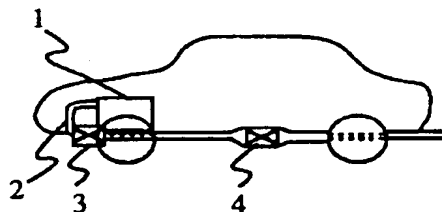
(54) 【発明の名称】 内燃機関の排ガス浄化触媒

(57) 【要約】

【課題】 内燃機関起動時に排出される排ガス中の有害物質を浄化するにあたり急速に活性化することができる前触媒等の排ガス浄化触媒、およびこれを用いた排ガス浄化方法を提供する。

【解決手段】 排ガス浄化触媒の触媒基体および多孔質担体を主体とする触媒構成成分に対し疎水性を高める処理および／または水が吸収される細孔の容積を減じる処理を行うことにより水保持能力の低減を行った触媒およびこれを用いた排ガス浄化方法。疎水性を高める材料として MgO 、 Al_2O_3 、 TiO_2 、 SiO_2 、 SiC を用いた触媒。 MgO 、 Al_2O_3 、 TiO_2 、 SiO_2 、 SiC 、 CeO_2 、 La_2O_3 等の希土類金属酸化物、 SrO 、 BaO 等のアルカリ金属酸化物および塩、 Cr_2O_3 、 MnO_2 、 Fe_2O_3 等の遷移金属酸化物もしくは塩、これらの混合物、複合物で細孔の容積を減じた触媒。

図 1



【特許請求の範囲】

【請求項1】水保持能力低減処理を行ったことを特徴とする内燃機関排ガス浄化触媒。

【請求項2】触媒基体および多孔質担体を主体とする触媒成分の疎水性を高める処理および／または水が保持される細孔の容積を減じることにより水保持能力の低減を行った請求項2の触媒。

【請求項3】被処理対象より疎水性の高い材料で表面を被覆することにより水保持能力の低減を行った請求項2の触媒。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】本発明は内燃機関の排ガス浄化触媒に関する。

【0002】

【従来の技術】自動車等の内燃機関から排出される排ガスに含まれる、一酸化炭素(以下CO)、炭化水素(以下HC)、窒素酸化物(以下NO)は大気汚染物質として人体に悪影響をおよぼす他、植物の生育を妨害する等の問題をもたらす。そこで、従来よりこれらの排出量低減には多大の努力が払われ、内燃機関の構造や燃焼条件などの改良を通じて生成量を低減する方法、および内燃機関から排出された排ガスを触媒等で浄化する後処理方法の両面から技術開発が進められ、着実な成果を挙げている。また、より一層の排ガスのクリーン化を目指して、絶え間ない努力が続けられている。本発明は、これら一連の排ガス浄化技術に関連し、特に内燃機関起動直後に排出される一酸化炭素、炭化水素、窒素酸化物等の有害成分の浄化に適した触媒およびこれを用いた排ガス浄化方法に係わる。

【0003】触媒方式は従来より内燃機関の排ガス浄化に、特に自動車のガソリンエンジン排ガスの浄化に適用され有効に機能している。この方法は、一般には、自動車の床下に設けた触媒(床下触媒)に排ガスを導き、触媒の作用でCOとHCを酸化、NOを還元することによりこれらの成分を無害化するものである。しかし、触媒が有効に機能するには所定値以上の温度が必要であり、エンジン起動時においては触媒がこの温度に達するまでは触媒の機能を十分に引き出すことができない。そこで、触媒の機能を速やかに引き出すために床下よりエンジンに近い位置に触媒を置く方法(床下触媒に対して前触媒と称されたり、排気マニホールド近くに置かれるためマニホールド触媒と称される。)が提案されている。この方法では床下触媒に比べて明らかに昇温速度が早く起動時の排ガス浄化を床下触媒より効果的に行うことができる。しかし本法とて年々強化される排ガス規制に対してオールマイティではなく、更に効果的な技術の開発が望まれる。そこで前触媒を急速に加熱する方法として、ステンレス鋼板等の導電性材料に触媒成分を担持しこれに通電して触媒を加熱する方法いわゆる電気触媒法

(例えば、特開昭53-95417号公報)が提案されている。本法は前触媒を急速に活性化させるという機能を十分に保有しているが、消費電力が大きくなり、実用性に欠ける面がある。

【0004】

【発明が解決しようとする課題】本発明はこれら従来の方法の問題点に鑑みなされたもので、内燃機関起動時に排出される排ガス中の有害物質を浄化するにあたり、急速に活性化することができる前触媒等の排ガス浄化触媒およびこれを用いた排ガス浄化方法を提供するものである。

【0005】

【課題を解決するための手段】本発明の目的は以下の各方法で達成することができる。

【0006】本発明者は、エンジン起動時における触媒の昇温過程について種々検討を加えた結果触媒に含まれる水が触媒の昇温を著しく遅延させていることを見出した。触媒が水を含んでいる場合、当然のこととして触媒温度をその作動温度である250-300℃まで昇温させるための水を蒸発させることが必要で大量の蒸発潜熱が必要となる。触媒昇温過程の触媒温度を観察すると触媒温度は一定の傾向で上昇するのではなく、100℃近くで昇温が停滞しており、その結果水の蒸発潜熱で昇温が遅延していることが明らかである。水の由来は大略以下の二種に分類できる。一種は、エンジン停止時に吸収される水である。エンジン停止時に排気ダクト内に残留した排ガス中の水蒸気はやがて冷却されて水となりその一部は触媒に吸収される。もう一種は、エンジン起動時に吸収される水である。エンジン起動直後に排出される排ガスは常温の排気ダクトと接触して冷却され水分が凝結し液滴となる。この液滴は排ガス流に乗り後方に流れて触媒に到達し一部が吸収される。時間の経過とともに排気ダクトはエンジンに近い方から温度が上昇し水の凝縮帯はエンジンから遠ざかりやがて触媒に達するが、この間も生成液滴の触媒への吸収が継続される。量的には、このエンジン起動時に吸収される水の量が多い。

【0007】本発明の最大の特徴は、触媒に対して触媒の水保持能力を低減させる処理を行い、蒸発潜熱として消費される熱量を低減して、速やかな昇温を促すことにある。

【0008】触媒は、一般に、触媒を排ガスの浄化に適した形状に保つための基体上に触媒成分を担持し排ガスの浄化に供される。触媒成分は、触媒活性成分を高度に分散して活性を高め同時に熱的安定性を高めるための耐熱性多孔質担体上に担持される。

【0009】触媒基体は、自動車触媒に多用されるモノリス触媒では、コージエライト(2Al₂O₃・5SiO₂・2MgO)製の単位断面面積あたりに多数の貫通流路(セル)を持ついわゆるハニカム状基体が多用される。また、アルミニウムチタネートやジルコン系材料の

適用も可能である。コージエライト製ハニカム基体の水吸収特性は、正方形のセルを一平方インチあたり400持つ(400セル/in²)ハニカムの場合嵩比重は約450g/L弱であり、約90gの水を保持することができる。水90gの蒸発には219kJの熱量が必要となる。

【0010】触媒成分で、その重量あるいは体積の大部分を占めるのは耐熱性多孔質担体である。したがって触媒成分の水保持量を支配するのは耐熱性多孔質担体である。耐熱性多孔質担体には各種アルミナが多用される、シリカ、チタニア、ジルコニアあるいはこれらの複合酸化物も適用される。アルミナ製多孔質担体を例とすると、アルミナ担体は触媒基体1Lあたり150g程度担持されるのが通例であり、アルミナ担体の吸水率は50Wt%前後であることから触媒1Lは75g前後の水を吸収することができる。この量は触媒基体の場合に匹敵する量である。

【0011】したがって、触媒の基体および触媒活性成分の水保持能力を低減させることは、触媒の昇温速度を速めるにあたって有効である。

【0012】本発明は触媒の基体および触媒活性成分の少なくとも一方に水保持能力を低減させる処理を行うことを特徴とする。

【0013】触媒の水保持能力を低減させることは、触媒基体および多孔質担体を主体とする触媒成分の疎水性を高めることにより達成できる。また、水が保持される細孔の容積を減じることによっても達成できる。

【0014】本発明は、触媒基体および多孔質担体を主体とする触媒成分の疎水性を高める処理および/または水が保持される細孔の容積を減じることの特徴とする。

【0015】疎水性を高める処理は、処理対象より疎水性の高い材料で表面を被覆することにより達成できる。本発明の目的に一致する耐熱性を有する被覆剤としてSiC、SiO₂、TiO₂、Al₂O₃、MgO等が適用できる。これらの疎水性は、結晶構造、比表面積、熱処理温度等によっても変化するが、大略記載の順序である。したがって、これらから触媒基体および多孔質担体それぞれに対してより疎水性の高い材料を選ぶことによって水保持能力を低減させることができる。

【0016】疎水性の高い材料で表面を被覆する方法として、水溶液あるいはその変形としての非水溶液から担持する方法、気相から被覆する方法が適用できる。液相から被覆する方法として被覆材料もしくはその前駆体を含む溶液を含浸、浸漬、噴霧する方法、前駆体溶液に浸漬後沈殿剤を加えて担体上に有効成分を沈着させる方法が適用できる。気相から被覆する方法では、蒸気圧の高い材料を気相から沈着させるあるいは気相で分解等の反応を行わせて沈着させる方法が適用できる。尚、必要に応じて、乾燥、焼成、洗浄が行われることは言うまでもない。

【0017】水吸収能を有する細孔の容積を減じる処理については、耐熱性材料を細孔内に満たすことにより達成できる。本発明の目的に一致する材料は疎水性を高める材料に加え、CeO₂、La₂O₃等の希土類金属酸化物、SrO、BaO等のアルカリ金属酸化物、Cr₂O₃、MnO₂、Fe₂O₃等の遷移金属酸化物等が適用できる。本法の場合、特に液相から細孔を満たしたり細孔入り口を封じたりする方法が有効で、含浸法、浸漬法が好適に実施できる。

10 【0018】本発明における触媒の基体は、コーディエライト等のセラミックスに限定されることなく、金属等の他材料を用いた基体も対象となる。金属材料により構成される基体の場合水保持能力を低減する処理は耐熱性多孔質担体を主対象に行う。また、本発明の触媒形状は、モノリスタイプのハニカム状に限定されるものではなく、ペレット状等の他の形状についても好適に適用できる。

20 【0019】本発明の一実施態様を図1に示す。図1でエンジン1の排ガス流路2のエンジン近くに本発明による前触媒3が設けられ、その後流に主触媒4が設けられる。本態様では、前触媒3がエンジン起動後速やかに昇温され排ガス浄化を始めるとともにその反応熱で主触媒を昇温させることができる。その結果、エンジン起動後に速やかに触媒を機能させる事ができ排ガスを効果的に浄化できる。主触媒も本発明の方法の触媒である場合主触媒の昇温がさらに早められさらに効果的に排ガスを浄化できる。

30 【0020】本発明の他の実施例を図2に示す。図2でエンジン1の排ガス流路2のエンジン直下に本発明による触媒5が設けられその後流に前触媒3が設けられ、さらにその後流に主触媒4が設けられる。本例では、エンジン直下触媒5がエンジン起動後速やかに昇温され排ガス浄化を始めるとともにその反応熱で前触媒続いて主触媒を昇温させることができる。その結果、エンジン起動後に速やかにすべての触媒を機能させる事ができ排ガスを効果的に浄化できる。前触媒および主触媒も本発明の方法の触媒である場合主触媒の昇温がさらに早められさらに効果的に排ガスを浄化できる。

40 【0021】本発明のさらに他の実施例を図3に示す。本例は図1に示した前掲の例の変形例である。図3でエンジン1の排ガス流路2のエンジン近くに本発明による前触媒3が設けられ、その後流に主触媒4が設けられる。また、前触媒の上流に空気供給手段が設けられる。本例では、排ガスに空気を添加することにより前触媒3における燃焼速度が高められる結果、前触媒3および主触媒4を急速に昇温させることができる。

【0022】本発明では、その思想の範囲内で、さらに各種の変形があり、これらも本発明の範疇に属する。

【0023】

50 【発明の実施の形態】以下具体的実施例を挙げて本発明

を詳細に説明する。

【0024】セラミック製ハニカム基体を使用した触媒で、水保持能力を SiO_2 で疎水性を高めることにより水保持能力を低減した下記の触媒群を調製した。

【0025】＜実施例触媒1＞触媒基体および多孔質担体の双方の水保持能力を低減した触媒を以下の手順で調製した。

【0026】容積1L、セル数400セル/ in^2 、セル壁厚0.15mm、開孔率78%のコーディエライト製ハニカム基体を、 γ -アルミナ粉末100重量部、ベーマイト20重量部、水150重量部、70wt%硝酸7重量部を混合して調製したコーティング液に浸漬した後速やかに引き上げた。セル内に閉塞した液をエアブローして除去した後乾燥し、続いて450℃で1時間焼成した。この操作を繰り返しアルミナコーティング量150g/Lのアルミナコーティングハニカム基体を得た。

【0027】アルミナコーティングハニカム基体をシリカゾル（固形分濃度20wt%；日産化学（株）製スノーテックスN（商品名））に浸漬して引き上げた。セル細孔を閉塞させた余分のシリカゾル溶液をエアブローして取り除いた後乾燥、さらに600℃で1h焼成した。以上の操作を2度繰り返し SiO_2 を53g/Lハニカム被覆した。

【0028】 SiO_2 被覆アルミナコーティングハニカム基体を硝酸Ce水溶液に浸漬して引き上げ、セル内に閉塞した液をエアブローして除去した後乾燥、続いて600℃で2h焼成してCeを担持した。同様に、ジニトロジアンミンPt硝酸水溶液と硝酸Pd水溶液と硝酸マグネシウム水溶液を用いPtとPdとMgをを担持した。

【0029】以上で2Mg-2.7Pt-6Pd-35Ce/53 SiO_2 -150Al₂O₃/基体のハニカム状触媒を得た。ここで、触媒活性成分は触媒中での化学形態に係わらず元素記号で表記（例えばMgはMgOとして存在すると考えられるがMgと表記）、耐熱性多孔質担体と水保持能低減材料は金属酸化物として表記した。元素記号あるいは分子式前の数値はそれぞれの表記形態での担持量をg/Lハニカム単位で表記したものである。またスラッシュ/より左記された成分は/より右記された成分より後で担持されたことを示す。以下、触媒組成は本方式で表示する。なお、各成分の担持量g/Lハニカムと略記することがある。また、基体については金属製基体を特にM基体と記してセラミクス製基体と区別することがある。

【0030】＜実施例触媒2＞触媒基体および多孔質担体の双方の水保持能力を SiO_2 で疎水性を高めることにより低減した触媒を以下の手順で調製した。

【0031】実施例1と同仕様のハニカム基体に実施例1と同方法でアルミナのコーティングを行い、アルミナコーティング量150g/Lのアルミナコーティングハ

ニカム基体を得た。

【0032】アルミナコーティングハニカム基体に実施例1と同様の方法でCe、Pt、PdおよびMgを担持した。

【0033】上記で得たハニカム状触媒にやはり実施例1と同方法で SiO_2 を被覆した。一連の操作によ55 SiO_2 /2Mg-2.7Pt-6Pd-35Ce-150Al₂O₃/基体のハニカム状触媒を得た。

【0034】＜実施例触媒3＞ハニカム基体の水保持能力を SiO_2 で疎水性を高めることにより低減した触媒を以下の手順で調製した。

【0035】実施例1と同仕様のハニカム基体をシリカゾル溶液に浸漬し、気泡が発生しなくなるまで十分に液を浸み込ませた後引き上げた。セル細孔を閉塞させた余分のシリカゾル溶液をエアブローして取り除いた後乾燥、続いて600℃で1h焼成した。以上の操作を2度繰り返し SiO_2 を29g/Lハニカム被覆した触媒基体を得た。実施例1と同方法でアルミナのコーティングを行い、アルミナを150g/Lコーティングした。さらに、該アルミナコーティングハニカム基体に実施例1と同様の方法でCe、Pt、PdおよびMgを担持した。

【0036】一連の操作により2Mg-2.7Pt-6Pd-35Ce-150Al₂O₃/29 SiO_2 /基体のハニカム状触媒を得た。

【0037】＜実施例触媒4＞多孔質担体の水保持能力を SiO_2 で疎水性を高めることにより低減した触媒を以下の手順で調製した。

【0038】 γ -アルミナ粉末にシリカゾル溶液を加え湿式混練してペースト状とした。これを乾燥続いて450℃で焼成した後ボールミルで粉碎し平均粒径を20 μ 以下とした。以上で、 SiO_2 を16wt%含む γ -アルミナを得た。続いて、実施例触媒1と同様の方法でアルミナコーティングハニカム基体を得た。さらに、アルミナコーティングハニカム基体に実施例1と同様の方法でCe、Pt、PdおよびMgを担持した。

【0039】一連の操作により2Mg-2.7Pt-6Pd-35Ce-(45 SiO_2 -150Al₂O₃)/基体のハニカム状触媒を得た。ここで（ ）内は湿式混連法で相互に組み合わせたことを示す。

【0040】＜実施例触媒5＞触媒基体および多孔質担体の双方の水保持能力を SiO_2 で低減した触媒を以下の手順で調製した。

【0041】実施例触媒3と同方法で、水保持能力を SiO_2 で低減したハニカム基体を得た。また、実施例触媒4と同方法で、 SiO_2 含有アルミナを得た。実施例触媒1と同方法で、ハニカム基体に SiO_2 含有アルミナをコーティングし、さらに実施例1と同方法でCe、Pt、PdおよびMgを担持した。

【0042】一連の操作により2Mg-2.7Pt-6

$\text{Pd}-35\text{Ce}-(24\text{SiO}_2-150\text{Al}_2\text{O}_3)/53\text{SiO}_2$ 基体のハニカム状触媒を得た。

【0043】実施例触媒1-5における疎水性を高めて水保持能力を低減する材料としての SiO_2 に代わり Al_2O_3 を使用した下記の触媒群を調製した。

【0044】＜実施例触媒6＞触媒基体および多孔質担体の双方の水保持能力を Al_2O_3 で低減した触媒。

【0045】実施例触媒1におけるシリカゾルに代わりアルミナゾル（固形分濃度20wt%；日産化学(株)製アルミナゾル520(商品名))を使用して、 $2\text{Mg}-2.7\text{Pt}-6\text{Pd}-35\text{Ce}/53\text{Al}_2\text{O}_3-150\text{Al}_2\text{O}_3$ ／基体のハニカム状触媒を得た。

【0046】＜実施例触媒7＞触媒基体および多孔質担体の双方の水保持能力を Al_2O_3 で低減した触媒。

【0047】実施例触媒2におけるシリカゾルに代わりアルミナゾルを使用して $55\text{Al}_2\text{O}_3/2\text{Mg}-2.7\text{Pt}-6\text{Pd}-35\text{Ce}-150\text{Al}_2\text{O}_3$ ／基体のハニカム状触媒を得た。

【0048】＜実施例触媒8＞ハニカム基体の水保持能力を Al_2O_3 で低減した触媒。

【0049】実施例触媒3におけるシリカゾルに代わりアルミナゾルを使用して $2\text{Mg}-2.7\text{Pt}-6\text{Pd}-35\text{Ce}-150\text{Al}_2\text{O}_3/29\text{Al}_2\text{O}_3$ ／基体のハニカム状触媒を得た。

【0050】＜実施例触媒9＞多孔質担体の水保持能力を SiO_2 で低減した触媒。

【0051】実施例触媒4におけるシリカゾルに代わりアルミナゾルを使用して $2\text{Mg}-2.7\text{Pt}-6\text{Pd}-35\text{Ce}-(24\text{Al}_2\text{O}_3-150\text{Al}_2\text{O}_3)$ ／基体のハニカム状触媒を得た。

【0052】＜実施例触媒10＞触媒基体および多孔質担体の双方の水保持能力を SiO_2 で低減した触媒。

【0053】実施例触媒5におけるシリカゾルに代わりアルミナゾルを使用して $2\text{Mg}-2.7\text{Pt}-6\text{Pd}-35\text{Ce}-(24\text{Al}_2\text{O}_3-150\text{Al}_2\text{O}_3)/53\text{Al}_2\text{O}_3$ ／基体のハニカム状触媒を得た。

【0054】実施例触媒1-5における疎水性を高めて水保持能力を低減する材料としての SiO_2 に代わり TiO_2 を使用した下記の触媒群を調製した。

【0055】＜実施例触媒11＞触媒基体および多孔質担体の双方の水保持能力を TiO_2 で低減した触媒。

【0056】実施例触媒1におけるシリカゾルに代わりチタニアゾル（固形分濃度約30wt%；石原産業(株)製チタニアゾルTST-01を希釈して固形分濃度を調整）を使用して調製し、 $2\text{Mg}-2.7\text{Pt}-6\text{Pd}-35\text{Ce}/53\text{TiO}_2-150\text{Al}_2\text{O}_3$ ／基体のハニカム状触媒を得た。

【0057】＜実施例触媒12＞触媒基体および多孔質担体の双方の水保持能力を TiO_2 で低減した触媒。

【0058】実施例触媒2におけるシリカゾルに代わり

チタニアゾルを使用して $55\text{TiO}_2/2\text{Mg}-2.7\text{Pt}-6\text{Pd}-35\text{Ce}-150\text{Al}_2\text{O}_3$ ／基体のハニカム状触媒を得た。

【0059】＜実施例触媒13＞ハニカム基体の水保持能力を TiO_2 で低減した触媒。

【0060】実施例触媒3におけるシリカゾルに代わりチタニアゾルを使用して $2\text{Mg}-2.7\text{Pt}-6\text{Pd}-35\text{Ce}-150\text{Al}_2\text{O}_3/29\text{TiO}_2$ ／基体のハニカム状触媒を得た。

【0061】＜実施例触媒14＞多孔質担体の水保持能力を TiO_2 で低減した触媒。

【0062】実施例触媒4におけるシリカゾルに代わりチタニアゾルを使用して $2\text{Mg}-2.7\text{Pt}-6\text{Pd}-35\text{Ce}-(24\text{TiO}_2-150\text{Al}_2\text{O}_3)$ ／基体のハニカム状触媒を得た。

【0063】＜実施例触媒15＞触媒基体および多孔質担体の双方の水保持能力を TiO_2 で低減した触媒。

【0064】実施例触媒5におけるシリカゾルに代わりチタニアゾルを使用して $2\text{Mg}-2.7\text{Pt}-6\text{Pd}-35\text{Ce}-(24\text{TiO}_2-150\text{Al}_2\text{O}_3)/53\text{TiO}_2$ ／基体のハニカム状触媒を得た。

【0065】実施例触媒1-2における疎水性を高めて水保持能力を低減する材料としての SiO_2 に代わり SiC を使用した下記の触媒群を調製した。

【0066】＜実施例触媒16＞触媒基体および多孔質担体の双方の水保持能力を SiC で低減した触媒。

【0067】実施例触媒1におけるシリカゾルに代わりシリカゾルに SiC 微粉末を分散させた液(SiC 20wt%, SiO_2 10wt%)を使用して、 $2\text{Mg}-2.7\text{Pt}-6\text{Pd}-35\text{Ce}/(50\text{SiC}-25\text{SiO}_2)-150\text{Al}_2\text{O}_3$ ／基体のハニカム状触媒を得た。

【0068】＜実施例触媒17＞触媒基体および多孔質担体の双方の水保持能力を SiC で低減した触媒。

【0069】実施例触媒2におけるシリカゾルに代わり SiC 微粉末を分散させた液(SiC 20wt%, SiO_2 10wt%)を使用して、 $(50\text{SiC}-25\text{SiO}_2)/2\text{Mg}-2.7\text{Pt}-6\text{Pd}-35\text{Ce}-150\text{Al}_2\text{O}_3$ ／基体のハニカム状触媒を得た。

【0070】 SiO_2 等により細孔容積を減じ水保持能力を低減した下記の触媒群を調製した。

【0071】＜実施例触媒18＞触媒基体および多孔質担体の双方の細孔容積を SiO_2 で減じて水保持能力を低減した触媒。

【0072】実施例触媒1と同方法で、アルミナコーティング量150g/Lのアルミナコーティングハニカム基体を得た。アルミナコーティングハニカム基体にやはり実施例触媒1と同方法および材料で SiO_2 を添加した。すなわち、アルミナコーティングハニカム基体をシリカゾルに浸漬した後乾燥、さらに600℃で1h焼成

して SiO_2 を添加した。以上の操作を繰り返し SiO_2 を 290g/L ハニカム添加した。ハニカム基体に実施例1と同方法で Ce 、 Pt 、 Pd および Mg を担持した。

【0073】以上で $2\text{Mg}-2.7\text{Pt}-6\text{Pd}-35\text{Ce}/290\text{SiO}_2-150\text{Al}_2\text{O}_3$ /基体のハニカム状触媒を得た。

【0074】＜実施例触媒19＞ハニカム基体の水保持能力を SiO_2 で低減した触媒。

【0075】実施例3と同方法および材料でハニカム基体に SiO_2 を添加した。すなわち、ハニカム基体をシリカゾルに浸漬した後乾燥、続いて 600°C で1h焼成して SiO_2 を添加した。以上の操作を繰り返し SiO_2 を 160g/L 被覆した触媒基体を得た。

【0076】基体に実施例1と同方法でアルミナのコーティングを行い、アルミナを 150g/L コーティングした。アルミナコーティングハニカム基体に実施例1と同様の方法で Ce 、 Pt 、 Pd および Mg を担持した。

【0077】一連の操作により $2\text{Mg}-2.7\text{Pt}-6\text{Pd}-35\text{Ce}-150\text{Al}_2\text{O}_3/160\text{SiO}_2$ /基体のハニカム状触媒を得た。

【0078】＜実施例触媒20＞触媒基体および多孔質担体の双方の細孔容積を Al_2O_3 で減じ水保持能力を低減した触媒。

【0079】実施例触媒18のシリカゾルに代えアルミナゾルを使用し、 $2\text{Mg}-2.7\text{Pt}-6\text{Pd}-35\text{Ce}/480\text{Al}_2\text{O}_3-150\text{Al}_2\text{O}_3$ /基体のハニカム状触媒を得た。

【0080】＜実施例触媒21＞ハニカム基体の細孔容積を Al_2O_3 で減じ水保持能力を減した触媒。

【0081】実施例触媒19のシリカゾルに代えアルミナゾルを使用し、 $2\text{Mg}-2.7\text{Pt}-6\text{Pd}-35\text{Ce}-150\text{Al}_2\text{O}_3/260\text{Al}_2\text{O}_3$ /基体のハニカム状触媒を得た。

【0082】＜実施例触媒22＞触媒基体および多孔質担体の双方の細孔容積を TiO_2 で減じ水保持能力を低減した触媒。

【0083】実施例触媒18のシリカゾルに代えチタニアゾルを使用し、 $2\text{Mg}-2.7\text{Pt}-6\text{Pd}-35\text{Ce}/550\text{TiO}_2-150\text{Al}_2\text{O}_3$ /基体のハニカム状触媒を得た。

【0084】＜実施例触媒23＞ハニカム基体の細孔容積を TiO_2 で減じ水保持能力を減した触媒。

【0085】実施例触媒19のシリカゾルに代えチタニアゾルを使用し、 $2\text{Mg}-2.7\text{Pt}-6\text{Pd}-35\text{Ce}-150\text{Al}_2\text{O}_3/300\text{TiO}_2$ /基体のハニカム状触媒を得た。

【0086】希土類金属酸化物により細孔容積を減じ水保持能力を低減した下記の触媒群を調製した。

【0087】＜実施例触媒24＞触媒基体および多孔質

担体の双方の細孔容積を CeO_2 で減じ水保持能力を低減した触媒。

【0088】実施例触媒18のシリカゾルに代え硝酸セリウム水溶液を使用し、 $2\text{Mg}-2.7\text{Pt}-6\text{Pd}-35\text{Ce}/475\text{CeO}_2-150\text{Al}_2\text{O}_3$ /基体のハニカム状触媒を得た。

【0089】＜実施例触媒25＞ハニカム基体の細孔容積を CeO_2 で減じ水保持能力を減した触媒。

【0090】実施例触媒19のシリカゾルに代え硝酸セリウム水溶液を使用し、 $2\text{Mg}-2.7\text{Pt}-6\text{Pd}-35\text{Ce}-150\text{Al}_2\text{O}_3/260\text{CeO}_2$ /基体のハニカム状触媒を得た。

【0091】＜実施例触媒26＞触媒基体および多孔質担体の双方の細孔容積を La_2O_3 で減じ水保持能力を低減した触媒。

【0092】実施例触媒18のシリカゾルに代え硝酸ランタン水溶液を使用し、 $2\text{Mg}-2.7\text{Pt}-6\text{Pd}-35\text{Ce}/425\text{La}_2\text{O}_3-150\text{Al}_2\text{O}_3$ /基体のハニカム状触媒を得た。

【0093】＜実施例触媒27＞ハニカム基体の細孔容積を La_2O_3 で減じ水保持能力を減した触媒。

【0094】実施例触媒19のシリカゾルに代え硝酸ランタン水溶液を使用し、 $2\text{Mg}-2.7\text{Pt}-6\text{Pd}-35\text{Ce}-150\text{Al}_2\text{O}_3/230\text{La}_2\text{O}_3$ /基体のハニカム状触媒を得た。

【0095】アルカリ土類金属化合物により細孔容積を減じ水保持能力を低減した下記の触媒群を調製した。

【0096】＜実施例触媒28＞触媒基体および多孔質担体の双方の細孔容積を Sr 化合物で減じ水保持能力を低減した触媒。

【0097】実施例触媒18のシリカゾルに代え硝酸ストロンチウム水溶液を使用し、 $2\text{Mg}-2.7\text{Pt}-6\text{Pd}-35\text{Ce}/305\text{SrO}-150\text{Al}_2\text{O}_3$ /基体のハニカム状触媒を得た。

【0098】＜実施例触媒29＞ハニカム基体の細孔容積を Sr 化合物で減じ水保持能力を減した触媒。

【0099】実施例触媒19のシリカゾルに代え硝酸ストロンチウム水溶液を使用し、 $2\text{Mg}-2.7\text{Pt}-6\text{Pd}-35\text{Ce}-150\text{Al}_2\text{O}_3/165\text{SrO}$ /基体のハニカム状触媒を得た。

【0100】＜実施例触媒30＞触媒基体および多孔質担体の双方の細孔容積を Ba 化合物で減じ水保持能力を低減した触媒。

【0101】実施例触媒18のシリカゾルに代え酢酸バリウム水溶液を使用し、 $2\text{Mg}-2.7\text{Pt}-6\text{Pd}-35\text{Ce}/300\text{BaO}-150\text{Al}_2\text{O}_3$ /基体のハニカム状触媒を得た。

【0102】＜実施例触媒31＞ハニカム基体の細孔容積を Sr 化合物で減じ水保持能力を減した触媒。

【0103】実施例触媒19のシリカゾルに代え、酢酸

バリウム水溶液を使用し、 $2\text{Mg}-2.7\text{Pt}-6\text{Pd}-3.5\text{Ce}-1.50\text{Al}_2\text{O}_3/1.95\text{BaO}$ /基体のハニカム状触媒を得た。

【0104】なお、実施例触媒29-31で、アルカリ金属化合物の量を酸化物の重量で代表させたが、これらは雰囲気により炭酸塩、硝酸塩等の他の形態をとることができる。

【0105】遷移金属酸化物により細孔容積を減じ水保持能力を低減した下記の触媒群を調製した。

【0106】<実施例触媒32>触媒基体および多孔質担体の双方の細孔容積を Fe_2O_3 で減じ水保持能力を低減した触媒。

【0107】実施例触媒18のシリカゾルに代え硝酸第二鉄水溶液を使用し、 $2\text{Mg}-2.7\text{Pt}-6\text{Pd}-3.5\text{Ce}/3.30\text{Fe}_2\text{O}_3-1.50\text{Al}_2\text{O}_3$ /基体のハニカム状触媒を得た。

【0108】<実施例触媒33>ハニカム基体の細孔容積を Fe_2O_3 化合物で減じ水保持能力を減した触媒。

【0109】実施例触媒19のシリカゾルに代え硝酸第二鉄水溶液を使用し、 $2\text{Mg}-2.7\text{Pt}-6\text{Pd}-3.5\text{Ce}-1.50\text{Al}_2\text{O}_3/1.80\text{Fe}_2\text{O}_3$ /基体のハニカム状触媒を得た。

【0110】<比較例触媒1>触媒基体および多孔質担体の双方ともに水保持能力低減処理しない触媒を以下の手順で調整した。

【0111】実施例触媒1と同じ仕様のコーディエライト製ハニカム基体に実施例触媒1と同方法でアルミナを 1.50g/L コーティングした。

【0112】上記操作で得たアルミナコーティングハニカム基体にやはり実施例触媒1と同方法で Ce 、 Pt 、 Pd および Mg を担持した。

【0113】以上で $2\text{Mg}-2.7\text{Pt}-6\text{Pd}-3.5\text{Ce}/1.50\text{Al}_2\text{O}_3$ のハニカム状触媒を得た。

【0114】金属製ハニカム基体を使用した触媒で、水保持能力を SiO_2 で疎水性を高めることにより低減した下記の触媒群を調製した。

【0115】<実施例触媒34>触媒基体および多孔質担体の双方の水保持能力を低減した触媒。

【0116】実施例触媒1のコーディエライト製ハニカム基体に代え下記のメタルハニカムを使用し、 $2\text{Mg}-2.7\text{Pt}-6\text{Pd}-3.5\text{Ce}/2.9\text{SiO}_2-1.50\text{Al}_2\text{O}_3$ /M基体のハニカム状触媒を得た。

【0117】使用したメタルハニカムの仕様は、材料フェライト系ステンレス、容積 1L 、セル数 400セル/in^2 、セル壁厚 0.05mm 、開孔率 90% で、並板状と平板状の2枚の板を重ねて円筒状に巻き、ロウ付けして円筒形状を保ったものである。

【0118】<実施例触媒35>触媒基体および多孔質担体の双方の水保持能力を SiO_2 で低減した触媒。

【0119】実施例触媒2におけるコーディエライト製

ハニカム基体に代え、メタルハニカムを使用し、 $3.1\text{SiO}_2/2\text{Mg}-2.7\text{Pt}-6\text{Pd}-3.5\text{Ce}-1.50\text{Al}_2\text{O}_3$ /M基体のハニカム状触媒を得た。

<実施例触媒36>ハニカム基体の水保持能力を SiO_2 で低減した触媒。

【0120】実施例触媒3におけるコーディエライト製ハニカム基体に代えメタルハニカムを使用し、 $2\text{Mg}-2.7\text{Pt}-6\text{Pd}-3.5\text{Ce}/(2.4\text{SiO}_2-1.50\text{Al}_2\text{O}_3)$ /M基体のハニカム状触媒を得た。

【0121】<実施例触媒37>触媒基体および多孔質担体の双方の水保持能力を Al_2O_3 で低減した触媒。

【0122】実施例触媒7におけるコーディエライト製ハニカム基体に代えメタルハニカムを使用し、 $3.1\text{Al}_2\text{O}_3/2\text{Mg}-2.7\text{Pt}-6\text{Pd}-3.5\text{Ce}-1.50\text{Al}_2\text{O}_3$ /M基体のハニカム状触媒を得た。

【0123】<実施例触媒38>触媒基体および多孔質担体の双方の水保持能力を TiO_2 で低減した触媒。

【0124】実施例触媒11におけるコーディエライト製ハニカム基体に代えメタルハニカムを使用し、 $2\text{Mg}-2.7\text{Pt}-6\text{Pd}-3.5\text{Ce}/2.9\text{TiO}_2-1.50\text{Al}_2\text{O}_3$ /M基体のハニカム状触媒を得た。

【0125】<実施例触媒39>触媒基体および多孔質担体の双方の水保持能力を TiO_2 で低減した触媒。

【0126】実施例触媒12におけるコーディエライト製ハニカム基体に代えメタルハニカムを使用し、 $3.1\text{TiO}_2/2\text{Mg}-2.7\text{Pt}-6\text{Pd}-3.5\text{Ce}-1.50\text{Al}_2\text{O}_3$ /M基体のハニカム状触媒を得た。

【0127】<実施例触媒40>多孔質担体の水保持能力を TiO_2 で低減した触媒。

【0128】実施例触媒14におけるコーディエライト製ハニカム基体に代えメタルハニカムを使用し、 $2\text{Mg}-2.7\text{Pt}-6\text{Pd}-3.5\text{Ce}/(2.9\text{TiO}_2-1.50\text{Al}_2\text{O}_3)$ /M基体のハニカム状触媒を得た。

【0129】<実施例触媒41>触媒基体および多孔質担体の双方の水保持能力を SiC で低減した触媒。

【0130】実施例触媒16におけるコーディエライト製ハニカム基体に代えメタルハニカムを使用し、 $2\text{Mg}-2.7\text{Pt}-6\text{Pd}-3.5\text{Ce}/(5.0\text{SiC}-2.5\text{SiO}_2)-1.50\text{Al}_2\text{O}_3$ /M基体のハニカム状触媒を得た。

【0131】<実施例触媒42>触媒基体および多孔質担体の双方の水保持能力を SiC で低減した触媒。

【0132】実施例触媒17におけるコーディエライト製ハニカム基体に代えメタルハニカムを使用し、 $(5.0\text{SiC}-2.5\text{SiO}_2)/2\text{Mg}-2.7\text{Pt}-6\text{Pd}-3.5\text{Ce}-1.50\text{Al}_2\text{O}_3$ /M基体のハニカム状触媒を得た。

【0133】 SiO_2 等により細孔容積を減じ水保持能力を低減した下記の触媒群を調製した。

【0134】<実施例触媒43>触媒基体および多孔質

担体の双方の細孔容積を SiO_2 で減じ水保持能力を低減した触媒。

【0135】実施例触媒18におけるコーディエライト製ハニカム基体に代えメタルハニカムを使用し、 $2\text{Mg}-2.7\text{Pt}-6\text{Pd}-35\text{Ce}/130\text{SiO}_2-150\text{Al}_2\text{O}_3/\text{M}$ 基体のハニカム状触媒を得た。

【0136】＜実施例触媒44＞触媒基体および多孔質担体の双方の細孔容積を TiO_2 で減じ水保持能力を低減した触媒。

【0137】実施例触媒22におけるコーディエライト製ハニカム基体に代えメタルハニカムを使用し、 $2\text{Mg}-2.7\text{Pt}-6\text{Pd}-35\text{Ce}/250\text{TiO}_2-150\text{Al}_2\text{O}_3/\text{M}$ 基体のハニカム状触媒を得た。

【0138】＜実施例触媒45＞触媒基体および多孔質担体の双方の細孔容積を CeO_2 で減じ水保持能力を低減した触媒。

【0139】実施例触媒24におけるコーディエライト製ハニカム基体に代えメタルハニカムを使用し、 $2\text{Mg}-2.7\text{Pt}-6\text{Pd}-35\text{Ce}/270\text{CeO}_2-150\text{Al}_2\text{O}_3/\text{M}$ 基体のハニカム状触媒を得た。

【0140】＜実施例触媒46＞触媒基体および多孔質担体の双方の細孔容積を La_2O_3 で減じ水保持能力を低減した触媒。

【0141】実施例触媒26におけるコーディエライト製ハニカム基体に代えメタルハニカムを使用し、 $2\text{Mg}-2.7\text{Pt}-6\text{Pd}-35\text{Ce}/195\text{La}_2\text{O}_3-150\text{Al}_2\text{O}_3/\text{M}$ 基体のハニカム状触媒を得た。

【0142】＜実施例触媒47＞触媒基体および多孔質担体の双方の細孔容積を Sr 化合物で減じ水保持能力を低減した触媒。

【0143】実施例触媒28におけるコーディエライト製ハニカム基体に代えメタルハニカムを使用し、 $2\text{Mg}-2.7\text{Pt}-6\text{Pd}-35\text{Ce}/140\text{SrO}-150\text{Al}_2\text{O}_3/\text{M}$ 基体のハニカム状触媒を得た。

【0144】＜実施例触媒48＞触媒基体および多孔質担体の双方の細孔容積を Ba 化合物で減じ水保持能力を低減した触媒。

【0145】実施例触媒30におけるコーディエライト製ハニカム基体に代えメタルハニカムを使用し、 $2\text{Mg}-2.7\text{Pt}-6\text{Pd}-35\text{Ce}/140\text{BaO}-150\text{Al}_2\text{O}_3/\text{M}$ 基体のハニカム状触媒を得た。

【0146】＜実施例触媒49＞触媒基体および多孔質担体の双方の細孔容積を Fe_2O_3 で減じ水保持能力を低減した触媒。

【0147】実施例触媒32におけるコーディエライト製ハニカム基体に代えメタルハニカムを使用し、 $2\text{Mg}-2.7\text{Pt}-6\text{Pd}-35\text{Ce}/150\text{Fe}_2\text{O}_3-150\text{Al}_2\text{O}_3/\text{M}$ 基体のハニカム状触媒を得た。

【0148】＜比較例触媒2＞触媒基体および多孔質担体の双方ともに水保持能力低減処理しない触媒。

【0149】実施例触媒1におけるコーディエライト製ハニカム基体に代えメタルハニカムを使用し、 $2\text{Mg}-2.7\text{Pt}-6\text{Pd}-35\text{Ce}/150\text{Al}_2\text{O}_3/\text{M}$ 基体のハニカム状触媒を得た。

【0150】＜性能評価＞実施例触媒および比較例触媒を電気炉中の空気雰囲気下 950°C で50時間熱処理した後以下の評価を実施した。

【0151】排気量 2.2L のガソリン車のエンジン直下約 800mm に評価対象触媒を前触媒として置き、床下に主触媒としての三元触媒(1.3L)を置き、排ガスを前触媒、主触媒の順に流通させるようにした。前触媒の直後に熱伝対を設け前触媒出口排ガスの温度を検出できるようにした。車両を、シャシダイナモメータ上で、米国の排気規制走行モードである LA-4 モードで走行し、前触媒の出口ガス温度が 300°C に達するに要する起動時からの時間を評価した。

【0152】セラミック製ハニカム基体を使用した触媒で、水保持能力を SiO_2 で疎水性を高めることにより低減した＜実施例触媒1-5＞の評価結果および水保持能力低減処理を行っていない＜比較例触媒1＞の評価結果を表1に示した。

【0153】

【表1】

表 1

| | 処理材料 | 触媒組成 処理部分： <input type="checkbox"/> | 触媒組成 | 出口ガス温度が 300℃に達するに 要する時間(sec) |
|----------|------------------|--|--|------------------------------------|
| <実施例触媒1> | SiO ₂ | 活性成分+多孔質担体+基体 | 2Mg-2.7Pt-6Pd-35Ce/53SiO ₂ -150Al ₂ O ₃ /基体 | 60 |
| <実施例触媒2> | SiO ₂ | 活性成分+多孔質担体+基体 | 55SiO ₂ /2Mg-2.7Pt-6Pd-35Ce-150Al ₂ O ₃ /基体 | 61 |
| <実施例触媒3> | SiO ₂ | 活性成分+多孔質担体+基体 | 2Mg-2.7Pt-6Pd-35Ce-150Al ₂ O ₃ /29SiO ₂ /基体 | 66 |
| <実施例触媒4> | SiO ₂ | 活性成分+多孔質担体+基体 | 2Mg-2.7Pt-6Pd-35Ce-(24SiO ₂ -150Al ₂ O ₃)/基体 | 64 |
| <実施例触媒5> | SiO ₂ | 活性成分+多孔質担体+基体 | 2Mg-2.7Pt-6Pd-35Ce-(24SiO ₂ -150Al ₂ O ₃)/53SiO ₂ /基体 | 60 |
| <比較例触媒1> | — | 活性成分+多孔質担体+基体 | 2Mg-2.7Pt-6Pd-35Ce-150Al ₂ O ₃ /基体 | 70 |

【0154】同じく、水保持能力をAl₂O₃で疎水性を
高めることにより低減した<実施例触媒6-10>の評
価結果を表2に示した。

【0155】

【表2】

表 2

| 処理材料 | 触媒構成 処理部分： <input type="checkbox"/> | 触媒組成 | 出口ガス温度が 300℃に達するに 要する時間(sec) |
|-----------|--|--------------------------------|------------------------------------|
| <実施例触媒6> | Al ₂ O ₃ | 活性成分+多孔質担体+ <u>基体</u> | 65 |
| <実施例触媒7> | Al ₂ O ₃ | <u>活性成分</u> +多孔質担体+ <u>基体</u> | 65 |
| <実施例触媒8> | Al ₂ O ₃ | 活性成分+多孔質担体+ <u>基体</u> | 69 |
| <実施例触媒9> | Al ₂ O ₃ | 活性成分+ <u>多孔質担体</u> + <u>基体</u> | 67 |
| <実施例触媒10> | Al ₂ O ₃ | 活性成分+ <u>多孔質担体</u> + <u>基体</u> | 64 |

【0156】同じく、水保持能力をTiO₂で疎水性を高めることにより低減した<実施例触媒11-15>の評価結果を表3に示した。

【0157】

【表3】

表 3

| 処理材料 | 触媒構成 処理部分： <input type="checkbox"/> | 触媒組成 | 出口ガス温度が 300℃に達するに 要する時間(sec) |
|-----------|--|--------------------------------|------------------------------------|
| <実施例触媒11> | TiO ₂ | 活性成分+多孔質担体+ <u>基体</u> | 64 |
| <実施例触媒12> | TiO ₂ | <u>活性成分</u> +多孔質担体+ <u>基体</u> | 63 |
| <実施例触媒13> | TiO ₂ | 活性成分+多孔質担体+ <u>基体</u> | 67 |
| <実施例触媒14> | TiO ₂ | 活性成分+ <u>多孔質担体</u> + <u>基体</u> | 66 |
| <実施例触媒15> | TiO ₂ | 活性成分+ <u>多孔質担体</u> + <u>基体</u> | 63 |

40 【0158】同じく、水保持能力をSiCで疎水性を高めることにより低減した<実施例触媒16-17>の評価結果を表4に示した。

【0159】

【表4】

表 4

| 処理材料 | 触媒構成 処理部分: <input type="checkbox"/> | 触媒組成 | 出口ガス温度が 300℃に達するに 要する時間(sec) |
|-----------|--|---|------------------------------------|
| <実施例触媒16> | SiC | 活性成分+多孔質担体+基体 2Ag-2.7Pt-6Pd-35Ce/(50SiC-25SiO ₂)-150Al ₂ O ₃ /基体 | 51 |
| <実施例触媒17> | SiC | 活性成分+多孔質担体+基体 (50SiC-25SiO ₂)/2Ag-2.7Pt-6Pd-35Ce-150Al ₂ O ₃ /基体 | 50 |

【0160】同じく、水保持能力をSiO₂、Al₂O₃、およびTiO₂で細孔容積を減じることにより低減した<実施例触媒18-23>の評価結果を表5に示した。

【0161】

【表5】

表 5

| 処理材料 | 触媒構成 処理部分: <input type="checkbox"/> | 触媒組成 | 出口ガス温度が 300℃に達するに 要する時間(sec) |
|-----------|--|---|------------------------------------|
| <実施例触媒18> | SiO ₂ | 2Ag-2.7Pt-6Pd-35Ce/290SiO ₂ -150Al ₂ O ₃ /基体 | 49 |
| <実施例触媒19> | SiO ₂ | 2Ag-2.7Pt-6Pd-35Ce-150Al ₂ O ₃ /160SiO ₂ /基体 | 62 |
| <実施例触媒20> | Al ₂ O ₃ | 2Ag-2.7Pt-6Pd-35Ce/480Al ₂ O ₃ -150Al ₂ O ₃ /基体 | 60 |
| <実施例触媒21> | Al ₂ O ₃ | 2Ag-2.7Pt-6Pd-35Ce-150Al ₂ O ₃ /250Al ₂ O ₃ /基体 | 63 |
| <実施例触媒22> | TiO ₂ | 2Ag-2.7Pt-6Pd-35Ce/550TiO ₂ -150Al ₂ O ₃ /基体 | 55 |
| <実施例触媒23> | TiO ₂ | 2Ag-2.7Pt-6Pd-35Ce-150Al ₂ O ₃ /300TiO ₂ /基体 | 64 |

【0162】同じく、水保持能力を希土類金属で細孔容積を減じることにより低減した<実施例触媒24-27>およびアルカリ土類金属で細孔容積を減じることにより低減した<実施例触媒28-31>および遷移金属酸化物で細孔容積を減じることにより低減した<実施例触媒32-33>の評価結果を表6に示した。

【0163】

【表6】

表 6

| | 処理材料 | 触媒構成 処理部分： <input type="checkbox"/> | 触媒組成 | 出口ガス温度が 300℃に達するに 要する時間(sec) |
|-----------|--------------------------------|--|---|------------------------------------|
| <実施例触媒24> | CeO ₂ | 活性成分+多孔質担体+ <u>遷移金属</u> | 2Mg-2.7Pt-6Pd-35Ce-475CeO ₂ -150Al ₂ O ₃ /基体 | 49 |
| <実施例触媒25> | CeO ₂ | 活性成分+多孔質担体+ <u>遷移金属</u> | 2Mg-2.7Pt-6Pd-35Ce-150Al ₂ O ₃ /280CeO ₂ /基体 | 58 |
| <実施例触媒26> | La ₂ O ₃ | 活性成分+多孔質担体+ <u>遷移金属</u> | 2Mg-2.7Pt-6Pd-35Ce-475La ₂ O ₃ -150Al ₂ O ₃ /基体 | 50 |
| <実施例触媒27> | La ₂ O ₃ | 活性成分+多孔質担体+ <u>遷移金属</u> | 2Mg-2.7Pt-6Pd-35Ce-150Al ₂ O ₃ /230La ₂ O ₃ /基体 | 59 |
| <実施例触媒28> | SrO | 活性成分+多孔質担体+ <u>遷移金属</u> | 2Mg-2.7Pt-6Pd-35Ce-305SrO-150Al ₂ O ₃ /基体 | 51 |
| <実施例触媒29> | SrO | 活性成分+多孔質担体+ <u>遷移金属</u> | 2Mg-2.7Pt-6Pd-35Ce-150Al ₂ O ₃ /165SrO/基体 | 60 |
| <実施例触媒30> | BaO | 活性成分+多孔質担体+ <u>遷移金属</u> | 2Mg-2.7Pt-6Pd-35Ce-300BaO-150Al ₂ O ₃ /基体 | 50 |
| <実施例触媒31> | BaO | 活性成分+多孔質担体+ <u>遷移金属</u> | 2Mg-2.7Pt-6Pd-35Ce-150Al ₂ O ₃ /195BaO/基体 | 58 |
| <実施例触媒32> | Fe ₂ O ₃ | 活性成分+多孔質担体+ <u>遷移金属</u> | 2Mg-2.7Pt-6Pd-35Ce-330Fe ₂ O ₃ -150Al ₂ O ₃ /基体 | 50 |
| <実施例触媒33> | Fe ₂ O ₃ | 活性成分+多孔質担体+ <u>遷移金属</u> | 2Mg-2.7Pt-6Pd-35Ce-150Al ₂ O ₃ /180Fe ₂ O ₃ /基体 | 59 |

【0164】金属製ハニカム基体を使用した触媒で、水保持能力をSiO₂で疎水性を高めることにより低減した<実施例触媒34-36>の評価結果およびAl₂O₃で疎水性を高めることにより低減した<実施例触媒37>の評価結果およびTiO₂で疎水性を高めることにより低減した<実施例触媒38-40>の評価結果および

SiCで疎水性を高めることにより低減した<実施例触媒41-42>および水保持能力低減処理を行っていない<比較例触媒2>の評価結果を表7に示した。

【0165】

【表7】

表 7

| 実施例触媒 | 処理材料 | 触媒構成 処理部分： <input type="checkbox"/> | 触媒組成 | 出口ガス温度が 300℃に達するに 要する時間(sec) |
|-----------|--------------------------------|--|---|------------------------------------|
| <実施例触媒34> | SiO ₂ | 活性成分 + 多孔質担体 + 基体 | 2Mg-2.7Pt-6Pd-35Ce/29SiO ₂ -150Al ₂ O ₃ /M基体 | 66 |
| <実施例触媒35> | SiO ₂ | 活性成分 + 多孔質担体 + 基体 | 35SiO ₂ /2Mg-2.7Pt-6Pd-35Ce-150Al ₂ O ₃ /M基体 | 65 |
| <実施例触媒36> | SiO ₂ | 活性成分 + 多孔質担体 + 基体 | 2Mg-2.7Pt-6Pd-35Ce/(24SiO ₂ -150Al ₂ O ₃)/M基体 | 66 |
| <実施例触媒37> | Al ₂ O ₃ | 活性成分 + 多孔質担体 + 基体 | 31Al ₂ O ₃ /2Mg-2.7Pt-6Pd-35Ce-150Al ₂ O ₃ /M基体 | 71 |
| <実施例触媒38> | TiO ₂ | 活性成分 + 多孔質担体 + 基体 | 2Mg-2.7Pt-6Pd-35Ce/29TiO ₂ -150Al ₂ O ₃ /M基体 | 68 |
| <実施例触媒39> | TiO ₂ | 活性成分 + 多孔質担体 + 基体 | 31TiO ₂ /2Mg-2.7Pt-6Pd-35Ce-150Al ₂ O ₃ /M基体 | 67 |
| <実施例触媒40> | TiO ₂ | 活性成分 + 多孔質担体 + 基体 | 2Mg-2.7Pt-6Pd-35Ce/(29TiO ₂ -150Al ₂ O ₃)/M基体 | 68 |
| <実施例触媒41> | SiC | 活性成分 + 多孔質担体 + 基体 | 2Mg-2.7Pt-6Pd-35Ce/(50SiC-25SiO ₂)-150Al ₂ O ₃ /M基体 | 64 |
| <実施例触媒42> | SiC | 活性成分 + 多孔質担体 + 基体 | (50SiC-25SiO ₂)/2Mg-2.7Pt-6Pd-35Ce-150Al ₂ O ₃ /M基体 | 63 |
| <実施例触媒2> | — | 活性成分 + 多孔質担体 + 基体 | 2Mg-2.7Pt-6Pd-35Ce/150Al ₂ O ₃ /M基体 | 72 |

【0166】同じく、水保持能力を各種金属酸化物で細孔容積を減じることにより低減した<実施例触媒43-49>の評価結果を表8に示した。

【0167】
【表8】

表 8

| | 処理材料 | 触媒構成 処理部分： <input type="checkbox"/> | 触媒組成 | 出口ガス温度が 300℃に達するに 要する時間(sec) |
|-----------|--------------------------------|--|--|------------------------------------|
| <実施例触媒43> | SiO ₂ | 活性成分+多孔質担体+基体 | 2Mg-2.7Pt-6Pd-35Ce/130SiO ₂ -150Al ₂ O ₃ /H基体 | 60 |
| <実施例触媒44> | TiO ₂ | 活性成分+多孔質担体+基体 | 2Mg-2.7Pt-6Pd-35Ce/250TiO ₂ -150Al ₂ O ₃ /H基体 | 61 |
| <実施例触媒45> | CeO ₂ | 活性成分+多孔質担体+基体 | 2Mg-2.7Pt-6Pd-35Ce/270CeO ₂ -150Al ₂ O ₃ /H基体 | 62 |
| <実施例触媒46> | La ₂ O ₃ | 活性成分+多孔質担体+基体 | 2Mg-2.7Pt-6Pd-35Ce/195La ₂ O ₃ -150Al ₂ O ₃ /H基体 | 63 |
| <実施例触媒47> | SrO | 活性成分+多孔質担体+基体 | 2Mg-2.7Pt-6Pd-35Ce/140SrO-150Al ₂ O ₃ /H基体 | 64 |
| <実施例触媒48> | BaO | 活性成分+多孔質担体+基体 | 2Mg-2.7Pt-6Pd-35Ce/140BaO-150Al ₂ O ₃ /H基体 | 63 |
| <実施例触媒49> | Fe ₂ O ₃ | 活性成分+多孔質担体+基体 | 2Mg-2.7Pt-6Pd-35Ce/150Fe ₂ O ₃ -150Al ₂ O ₃ /H基体 | 63 |

【0168】

【発明の効果】本発明の方法によれば、排ガス浄化触媒の水保持量が低減し昇温に要する熱量が大きく減少する。その結果、内燃機関起動時でその排ガス浄化触媒を急速に昇温することができて触媒の機能する時間が早まり、排ガスを効果的に浄化することができる。

【図面の簡単な説明】

【図1】本発明の一実施例の自動車における触媒のレイ

アウトを示す説明図。

【図2】本発明の第二実施例の自動車における触媒のレイアウトを示す説明図。

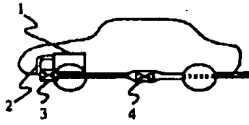
【図3】本発明の第三実施例の自動車における触媒のレイアウトを示す説明図。

【符号の説明】

1…エンジン、2…排ガス流路、3…前触媒、4…主触媒、5…前-前触媒、6…空気供給手段。

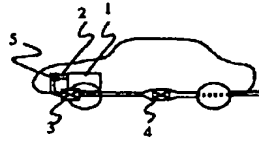
【図1】

図 1



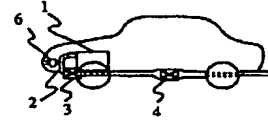
【図2】

図 2



【図3】

図 3



フロントページの続き

(51)Int.Cl.⁸

B 0 1 J 23/89
33/00

識別記号

F I

B 0 1 D 53/36
B 0 1 J 23/56

Z A B C
3 0 1 A

(72)発明者 土井 良太
茨城県日立市大みか町七丁目1番1号 株
式会社日立製作所日立研究所内
(72)発明者 花岡 博史
茨城県日立市大みか町七丁目1番1号 株
式会社日立製作所日立研究所内

(72)発明者 山下 寿生
茨城県日立市大みか町七丁目1番1号 株
式会社日立製作所日立研究所内
(72)発明者 北原 雄一
茨城県ひたちなか市大字高場2520番地 株
式会社日立製作所自動車機器事業部内
(72)発明者 間中 敏雄
茨城県ひたちなか市大字高場2520番地 株
式会社日立製作所自動車機器事業部内